

УДК 543.423.1

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ И ПРОДУКТОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ*

А.А. Пупышев, Д.А. Данилова

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет - УПИ»

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

pupyshev@dpt.ustu.ru

Выполнен обзор литературы по использованию метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа сырья, готовых продуктов и отходов производства черной металлургии. Рассмотрены процедуры разложения проб и введения образцов в плазму разряда, влияние состава проб и операционных параметров на результаты анализа, устранение и учет спектральных помех, градуирование и аналитические характеристики метода в приложении к материалам черной металлургии.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, продукты и материалы черной металлургии, разложение проб, введение образцов, спектральные помехи, градуирование, аналитические характеристики.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ».

Область научных интересов – элементный и структурный анализ, исследование термохимических процессов в атомизаторах, источниках возбуждения спектров и ионных источниках.

Автор свыше 150 статей, 6 книг, 4 изобретений.

Данилова Дарья Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Физико-химические методы анализа» ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ».

Область научных интересов: термохимические процессы в индуктивно связанной плазме.

Автор 24 публикаций, в том числе – монографии и учебного пособия.

Содержание

Введение.

1. Разложение проб.
2. Предварительное отделение и концентрирование элементов.
3. Ввод проб в плазму разряда.
 - 3.1. Введение растворов.
 - 3.2. Введение суспензий.
 - 3.3. Прямой анализ твердых проб.
 - 3.3.1. Искровая абляция.
 - 3.3.2. Лазерная абляция.
 - 3.4. Введение газообразных проб.
4. Влияние операционных параметров.
5. Влияние сопутствующих элементов.
6. Влияние кислотного состава.
7. Спектральные помехи.
 - 7.1. Изменение интенсивности фона.
 - 7.2. Наложение спектральных линий.
 - 7.3. Наложение компонент молекулярных полос.
8. Градуирование.
9. Использование внутреннего стандарта.
10. Аналитические характеристики.
11. Сравнение с другими аналитическими методами.

Заключение.

*Данный обзор был опубликован в монографии «Пупышев А.А., Данилова Д.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. 202 с.». Тираж этой книги уже давно полностью разошелся, но запросы на ее приобретение продолжают постоянно приходить к авторам. Кроме того, за эти годы в нашей стране не опубликовано больше ни одной книги данного направления. Поэтому, принимая во внимание, что рассматриваемый обзор несколько не потерял своей актуальности, редакцией журнала было принято решение опубликовать его в номере, посвященном XVIII Уральской конференции по спектроскопии.

Список сокращений

ИСП – индуктивно связанная плазма

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Конц. – концентрированный

МЭК – межэлементная коррекция

ОКГ – оптический квантовый генератор

ОСО – относительное стандартное отклонение результатов анализа (рекомендации IUPAC и Научного Совета РАН по аналитической химии: Ж. аналит. химии. 1998. Т. 53, №9. С.999-1008; Рекомендации и номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М.: Наука, 2004. 158 с.)

ПО – предел обнаружения

РЗЭ – редкоземельные элементы

ВЕС (лат.) – интенсивность спектральной линии, эквивалентная интенсивности непрерывного фона

Введение

Такие достоинства метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной

плазмой (ИСП), как высокая стабильность излучения разряда, экспрессность измерений, простота градуирования, возможность одновременного многоэлементного определения макро- и микрокомпонентов, слабо развитые матричные помехи, высокие метрологические показатели, обусловили стремительное внедрение данного метода анализа в практику работы многих исследовательских и промышленных лабораторий во всем мире. Постоянно продолжается увеличение числа публикаций по изучению характеристик данного метода и его применению к анализу самых различных объектов, в том числе исходного минерального сырья, продуктов и отходов черной металлургии (табл. 1). Достаточно широкое применение этого метода на предприятиях черной металлургии наблюдается и в нашей стране. Но развитие практических работ явно сдерживается отсутствием публикаций, обобщающих мировой опыт развития данного направления. Целью данной работы было восполнение этого пробела.

Таблица 1

Примеры анализа методом ИСП-АЭС различных материалов и продуктов черной металлургии, а также способы их разложения

Объект анализа	Определяемые элемент	Способ разложения	Литература
1	2	3	4
Силикаты, карбонаты, горные породы, минералы	Si, Mg, Mn, Fe, Ti, Al, Ca	Щелочное сплавление при $T = 1000^\circ\text{C}$ со смесью Li_2CO_3 и H_3BO_3 (1:2) навески пробы 10-100 мг и флюса 100-300 мг. Плав выщелачивают теплой HCl (0,7 н).	1, 2
Горные породы	Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Sr, V, Zn, Zr, Fe, Mn, Pt, Ti	Разложение смесью $\text{HF} + \text{HClO}_4$ при нагревании; перевод перхлоратов в хлораты обработкой HCl и растворение в HCl (10 %). Сплавление нерастворимого осадка со смесью $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$. $C_{\text{Mat}} = 20$ мг/мл.	3
Горные породы (основные компоненты)	Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti	Смешивание пробы с боратным флюсом $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1:1) в соотношении 1:5 и сплавление при $T = 1000^\circ\text{C}$. Остывший плав растворяют в 1,6 М HNO_3 . $C_{\text{Mat}} = 20$ мг/мл.	4
Руды железные, агломераты, металлургическое железорудное сырье	Co, Ni, Cr, Al, Ca, Mg, Mn, Ti, Si	1. Сплавление со смесью: а) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ с последующим растворением плава в HNO_3 ; б) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ или $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с растворением плава в HCl . 2. Растворение при нагревании: а) в HCl (1:2), далее добавляют HNO_3 и сплавляют нерастворимый остаток с вышеуказанными плавнями; б) в HCl (1:1), затем окисляют HNO_3 , выпаривают с HClO_4 и сплавляют нерастворимый остаток с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Концентрация матрицы пробы в анализируемом растворе $C_{\text{Mat}} = 0,4-0,1$ мг/мл.	5
Железные руды	Основные и примесные	Рассмотрены методики вскрытия проб.	6
Железные руды	Al, As, Ca, Cu, Mg, Mn, P, Si, Ti, V, Zn	Сплавление со смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (1:1), с последующим растворением в HNO_3 .	7
Железные руды	Al	Микроволновое вскрытие в кислотных смесях (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF).	8, 9

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
Марганцевые руды	P	1. Разложение в смеси кислот; 2. Сплавление с Na_2CO_3 или LiBO_2 .	10
Fe-Mn конкреции	Al, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Ti, Zn	-	11
Железо высокой чистоты	Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V	-	12
Железо, сталь	Cr	Растворение в 6 М HCl с добавлением небольшого количества HNO_3 при нагревании; после перенесения раствора в мерную колбу раствор разбавляют 3 М HCl. В случае большого содержания кремния в пробе производят обработку HF, после фильтрации образец растворяют в 3 М HCl.	13
Сталь	Si	Растворение в водной среде с HClO_4 . $C_{\text{Mat}} = 5$ мг/мл.	14
Сталь	B	Разложение в смеси кислот: 3 мл HCl (65 %), 1 мл HNO_3 (40 %), 0,5 мл HF (30 %), 0,5 мл H_3PO_4 (85 %).	15
Сталь	P	Растворение в HNO_3 (40 %) и окисление насыщенным раствором KMnO_4 . Избыток KMnO_4 нейтрализуют кристаллическим NaNO_2 . Раствор кипятят до удаления оксидов азота. $C_{\text{Mat}} = 10$ мг/мл.	16
Сталь	13 примесных и легирующих элементов (тугоплавкие металлы и РЗЭ)	Растворение в смеси кислот 30 мл HCl (1:1) и 3 мл конц. HNO_3 . $C_{\text{Mat}} = 5$ мг/мл. Разложение в смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 (1:1) с добавлением HNO_3 для разрушения карбидов.	17
Сталь	Cr, Mn, Mo, Ni, V, W Si	При определении Si для растворения используют смесь (1:1) HCl и HNO_3 .	18
Сталь	P	Растворение в смеси кислот конц. HCl (2 мл), конц. HNO_3 (4 мл), конц. HF (3 мл), 3 н H_2SO_4 (3 мл), выпаривание, растворение в воде. Добавляют раствор аммиака (1:5) до исчезающей мути, затем вносят 2 капли HCl (1-2 М) до pH = 2-3. Далее - сорбционное отделение основных элементов.	19, 20
Сталь	Элементы поверхностного слоя	Определения толщины эрозированной поверхности, отложений неорганических соединений (соединения Na, фосфаты и др.), выявление на протравленных образцах участков с более высоким содержанием Ni, Cr, Cu, Au.	21
Сталь	27 примесей	-	22
Сталь	Свыше 30 элементов	-	23
Сталь	Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Ti, V, W	-	24
Сталь	As	-	25
Сталь	B	-	26
Сталь	Al	Микроволновое вскрытие в кислотных смесях (HCl, HNO_3 , HF, H_3PO_4).	8, 9
Сталь	Co, Cr, Mn, Mo, Ni, W	Растворение в смеси 30 мл HCl, 5 мл HNO_3 и 0,5 мл HF при нагревании, затем добавляют 60 мл раствора, содержащего 70 % воды и 30 % смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 (1:1), выпаривают до выделения паров SO_3 , остаток растворяют в воде. $C_{\text{Mat}} = 1$ мг/мл.	27

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
Сталь	Sb	Растворение в 30 см ³ смеси HCl и HNO ₃ (3:1), 5 см ³ H ₂ SO ₄ ; осаждение сульфидов. Фильтрат упаривают до 10-15 см ³ , переводят в мерную колбу и разбавляют водой.	28
	Pb	Растворение в 30 см ³ смеси HCl и HNO ₃ (3:1), 5 см ³ H ₂ SO ₄ ; осаждение сульфидов. Фильтрат упаривают до 5-10 см ³ , переводят в мерную колбу и разбавляют водой.	
	Sn	Растворение в 20 см ³ смеси HCl и HNO ₃ (3:1), 5 см ³ H ₂ SO ₄ ; осаждение гидроксидов при добавлении 0,2 г Be(NO ₃) ₂ . Осадок отделяют; фильтрат, промывные воды упаривают до 5-10 см ³ , переводят в мерную колбу и разбавляют водой.	
Низколегированные стали	As, Al, C, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Sn, Ti, V	-	29
Низколегированные стали	Al, As, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Te, Zn	Растворение в HNO ₃ (3:1), удаление при нагревании оксидов азота, охлаждение и разбавление водой. C _{Mat} = 10 мг/мл.	30
Стали среднелегированные	Cr, Ni, Mn, Co, Mo, Si, Cu, V, Ti, W, P3Э	Растворение в смеси H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄ + H ₂ O (3:3:4). C _{Mat} = 1 мг/мл.	5
Стали высоколегированные, чистое железо	Al, As, B, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, La Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, V, W, Zn, Zr	Растворение в смеси HCl и HNO ₃ (3:1). В случае высокого содержания Si (~3 %) добавляют небольшое количество HF для предотвращения осаждения силикатов. C _{Mat} = 5 мг/мл.	31- 33
Высоколегированные стали	P, B	Растворение в смеси конц. HCl и HNO ₃ (3:1). После прекращения реакции смесь нагревают в течение 20 мин. C _{Mat} = 5 мг/мл.	34
Высоколегированные стали	Основные и примесные компоненты	-	35
Стали высоколегированные хромоникелевые	W, Mo, V, Cr, Ni, Co, Cu, Ti	Растворение в смеси HCl + HNO ₃ (3:1). C _{Mat} = 1 мг/мл.	5
Стали жаростойкие вольфрамсодержащие	W, Mo, V, Cr, Ni, Co, Cu, Ti	Растворение в смеси H ₃ PO ₄ + HNO ₃ + HCl + H ₂ O (1:1:2:2) при нагревании. C _{Mat} = 0,1-1 мг/мл.	5
Сталь, Хастеллой С, Хастеллой В, НР-40, монель-металл	Al, B, Ca, Ti, Zr	Растворение в смеси HF, HNO ₃ и HCl (1:2:3) в автоклаве	36
Сталь, сплавы нимоник	Cu, Al, Ce, La, Y, Zr, Mn, Ti	Разложение в HCl (1:1), окисление HNO ₃ (1:1), упаривание, разбавление водой и фильтрование.	37
Сталь, сплавы нимоник	Cu, Cr, W, Nb, Ti, Mo, V, Mn	Растворение в смеси H ₃ PO ₄ + HCl + HNO ₃ ; добавление H ₂ SO ₄ и выпаривание раствора до начала образования паров. Остаток растворяют в воде с добавлением H ₂ C ₂ O ₄ .	37
Железные порошки, чугуны, углеродистые, низколегированные и среднелегированные стали.	Cr, Ni, Mn, Co, Mo, Si, Cu, V, Ti, W	Растворение при нагревании: а) в HCl (1:1) с последующим окислением HNO ₃ и сплавление (при необходимости) нерастворимого остатка с Na ₂ CO ₃ или K ₂ S ₂ O ₇ ; б) в смеси HCl + HNO ₃ (3:1). C _{Mat} = 1 мг/мл.	5
Сплавы на основе железа	La, Ce, Nd, Pr	Растворение в HCl (1:1) при нагревании; пробу фильтруют; фильтровальную бумагу озолжают и остаток сплавляют с KHSO ₄ . Плав выщелачивают раствором, содержащим первоначальный фильтрат и винную кислоту. C _{Mat} = 0,5 мг/мл.	38
Сплавы на основе железа	Основные и примесные компоненты	-	39

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
Магнитные сплавы на основе Fe	Fe, B, Si, Cu, Nb	Микроволновое разложение с использованием HCl (15 %), HNO ₃ (20 %) и HF (10 %).	40
Спецсплавы на основе железа (магнитные)	Nb, Ta	Растворение в 10 мл конц. HCl и 2 мл 30 % H ₂ O ₂ при нагревании (T = 40-50 °C). Затем разбавляют 1 М винной кислотой.	41
Ферро-молибденовые сплавы	Al, As, Bi, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Si, Sn, W, Y, Zn	Растворение в смеси HNO ₃ (20 мл) и HF (0,5 мл); добавляют по 10 мл H ₃ PO ₄ и H ₂ SO ₄ , разбавляют водой. C _{Mat} = 1 мг/мл.	42
Сплавы порошковые железохромовые и хромо-никелевые	Cr, Al, Fe, Co, Mo, Y, Cu	Растворение в смеси HCl + HNO ₃ (3:1), сплавление нерастворимого остатка с K ₂ S ₂ O ₇ . C _{Mat} = 0,1-1 мг/мл.	5
Сплавы аморфные на основе Fe или Co	B, Si, Co, Al, Ni, Cr, Fe	Растворение: а) в HNO ₃ (1:10) и сплавление нерастворимого остатка с Na ₂ CO ₃ ; б) в смеси HCl + H ₂ O ₂ + H ₂ O (5:2:5) и сплавление нерастворимого остатка с Na ₂ CO ₃ . C _{Mat} = 0,040 мг/мл.	5
Сплавы неодим-железо	13 элементов (в том числе 7 РЗЭ)	-	43
Fe-Mn	Основные и примесные элементы	Сплавление со смесью Na ₂ O ₂ и Na ₂ CO ₃ , с последующим выщелачиванием плава соляной кислотой	44
Сплав Fe-Nd	Al, B, Ca, Ce, Co, Cu, Dy, Fe, Gd, La, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Si, Sm, V, Y	-	45
Аморфные и наноструктурные слабомагнитные сплавы	B	Растворение в смеси конц. HCl и HNO ₃ (10 мл и 2 мл). C _{Mat} = 1 мг/мл.	46
Al-Fe материалы	Al, Fe	Растворение в смеси HNO ₃ (1:1) и HCl (1:1). Нерастворимый осадок Al ₂ O ₃ растворяют при нагревании (T = 200° C) в смеси H ₃ PO ₄ (конц.) и H ₂ SO ₄ (1:1) в течении 1,5 час. C _{Mat} = 0,04 мг/мл.	47
Al-Fe материалы	As, B, Ca, Co, Cr, Cu, Ga, Gd, Ge, Hf, K, Mn, Mo, Ni, Si, Ti, V, W, Y, Zn, Zr	Растворение в смеси HNO ₃ (1:1) + HCl (1:1) и отделение от нерастворимого осадка Al ₂ O ₃ . C _{Mat} = 10 мг/мл.	47
Феррофосфор	Al, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, P, Si, Zr	-	48
Сплавы феррокремния	Основные и примесные элементы	Растворение в H ₃ PO ₄ при T = 180-220 °C (иногда с предварительной обработкой образцов раствором NaOH). Полученные растворы стабилизируют HNO ₃ или H ₂ O ₂ .	49
Никель	Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Na, Pb, S, Si, Zn,	Растворение в 20 % HCl при слабом нагреве до полного растворения образца. C _{Mat} = 5 мг/мл.	50
Никель, никелевые сплавы	Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Sb, Si	Растворение в HNO ₃ (1:1) с добавлением нескольких капель HF. C _{Mat} = 1 мг/мл.	51
Сплавы на основе никеля	La, Ce, Nd, Pr	Растворение в HCl (1:1). C _{Mat} = 0.5 мг/мл.	38
Сплавы на основе никеля	Al, As, B, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, P, Pb, Pt, Sn, Ti, V, Zn, Zr	Растворение в смеси HCl и HNO ₃ . C _{Mat} = 20 мг/мл.	52
Сплав Ni-Nb	Pb	Растворение в смеси конц. HNO ₃ и HF (1:1). C _{Mat} = 5 мг/мл.	53

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
Сплавы кобальтовые типа 49КФ и магнитные Co-P3Э.	B, Si, Co, Al, Ni, Cr, Fe, Sm, Pr, Ce	Растворение в HNO_3 (1:1). $C_{\text{Mat}} = 0,1$ мг/мл.	5
Сплавы на основе хрома	Al, B, Bi, Cd, Co, Cu, Mg, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Ti, V,	Растворение в смеси HCl и HNO_3 . $C_{\text{Mat}} = 10$ мг/мл.	54
Титановые сплавы	Al, Mn, Mo, Si, Sn, V, Zr	Растворение в 10 мл HNO_3 (1:2) и 1,5 мл 47 % HF с добавлением 50 мл 2 % H_3BO_3 . $C_{\text{Mat}} = 1$ г/л.	55
Сплавы порошковые титан-циркониевые	Zr, Ni, Cu	Растворение: а) при нагревании в H_2SO_4 (1:1), с последующим окислением HNO_3 . б) с 1 мл H_2SO_4 и 2 мл HNO_3 при 200°C в тefлоновом автоклаве. $C_{\text{Mat}} = 0,1$ мг/мл.	5
Титан-циркониевые сплавы	Cu, Ni, Ti, Zr	-	24
Вольфрам	Si и др.	Растворение в 4 мл воды и 1 мл конц. HNO_3 с добавлением 1 мл конц. HF (возможно образование некоторого количества желтого оксида вольфрама, который растворится при дальнейших процедурах); разбавление до 20 мл водой и добавление 1 г лимонной кислоты; нейтрализация раствора до $\text{pH} = 7$ при добавлении 6-7 мл 25 % аммиака.	56
Вольфрам	P	Растворение во фторопластовом стакане конц. HF и конц. HNO_3 (2:1); упаривание смеси досуха, растворение осадка в 5 мл 2.5 М NaOH при нагревании до кипения.	57
Сплавы на основе вольфрама	Al, Co, Cr, Fe, Nb, Ni, Ta, Ti, V, W	Растворение 1 г образца в смеси кислот 3 мл HF и 3 мл HNO_3 при нагревании в микроволновой системе. $C_{\text{Mat}} = 10$ мг/мл.	58
Ti, Fe-Cr-Si, Fe-Mn-Si, Fe-Ti-Si-Al, Fe-Ti	Основные и примесные компоненты	Разложение в микроволновой системе: найдены оптимальные составы сред (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3)	59
Включения и осадки, выделенные из стали	Cr, Fe, Mn, Mo, Nb	Растворение стали электролитическим способом (электролит: 10 % ацетилацетона, 1 % хлорида тетраметиламмония в метаноле). Остаток промывают метанолом, сплавляют с 3 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и охлажденный плав растворяют в 20 мл 20 % винной кислоты. Экстрагируют определяемые элементы в виде различных комплексов и экстракты вводят в плазму.	60
Шлаки производства феррохрома	Основные компоненты	Разложение в Pt-тигле в смеси конц. H_3PO_4 и HClO_4 при $T = 300$ °C.	61
Fe-Mn шлаки	Основные и примесные компоненты	Сплавление со смесью пероксида Na и карбоната Na, с последующим выщелачиванием плава соляной кислотой	44
Шлаки	Mg, Al, Ca, Fe, Mn, Cr, Si	Растворение при нагревании (сначала при 100 °C, затем – при 250 °C) в Pt-чашке в присутствии H_3PO_4 .	62
Шлаки	Mg, Al, Ca, Fe, Mn	Микроволновое вскрытие смесью HNO_3 и HCl (3:2)	62
Шлаки	Co, Ni, Cr, Al, Ca, Mg, Mn, Ti, Si	1. Сплавление со смесью: а) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ с последующим растворением плава в HNO_3 ; б) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ или $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с растворением плава в HCl . 2. Растворение при нагревании: а) в HCl (1:2), далее добавляют HNO_3 и сплавляют нерастворимый остаток с вышеуказанными плавнями; б) в HCl (1:1), затем окисляют HNO_3 , выпаривают с HClO_4 и сплавляют нерастворимый остаток с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. $C_{\text{Mat}} = 0,4-0,1$ мг/мл.	5
Металлургические шлаки	Si, Mg, Mn, Fe, Ti, Al, Ca	Щелочное сплавление при $T = 1000$ °C со смесью Li_2CO_3 и H_3BO_3 (1:2) с использованием навески пробы 10-100 мг и флюса 100-300 мг. Плав выщелачивают теплой HCl (0,7 н).	1, 2

Окончание табл. 1

1	2	3	4
Кеки, шлаки	Ge	Сплавление с H_2O_2 в отношении 1:4 при температуре 600 °С. После охлаждения в плав добавляют дистиллированную воду и затем HNO_3 для растворения гидроксидов.	63

Примечание. C_{mat} – концентрация матрицы пробы в анализируемом растворе; конц. – концентрированный; РЗЭ – редкоземельные элементы; Т – температура.

1. Разложение проб

Чаще всего при атомно-эмиссионном спектральном анализе с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС, ICP-OES, ICP-AES) пробы вводят в разряд в виде аэрозолей растворов. При использовании техники гидридообразования элементов в сочетании с ИСП-АЭС также необходимо предварительное получение растворов проб. Состав растворов, вводимых в плазму разряда, должен адекватно отражать состав исходных образцов испытуемых материалов по определяемым элементам и не создавать помех для правильного измерения их аналитических сигналов. Поэтому операции разложения твердых проб должны быть тщательно продуманы и оптимизированы. При этом, в первую очередь, необходимо соблюдать следующие основные правила разложения проб:

- достижение полного (100 %) перевода определяемого элемента из исходной пробы в анализируемый раствор;
- предотвращение загрязнения конечного раствора по определяемым элементам;
- минимальные кислотность и засоление конечного раствора.

Неполное извлечение изучаемого элемента в анализируемый раствор неизбежно ведет к занижению получаемых результатов определения. Отмечается, что некоторые примесные элементы после проведения операций вскрытия пробы могут присутствовать в растворе в виде мелкодисперсных нерастворенных соединений, которые достаточно успешно распыляются совместно с анализируемым раствором и попадают в плазму разряда. Так, например, при определении бора в сталях отфильтровывание нерастворившихся соединений бора уменьшает его наблюдаемый сигнал атомной эмиссии [64]. Однако, по мнению авторов [64], нерастворимые соединения бора в плазме разлагаются и атомизируются лишь частично.

Загрязнение раствора по определяемым элементам вызывает, естественно, завышение результатов анализа. Для предотвращения подобных погрешностей анализа необходимо использовать при разложении проб чистые и обязатель-

но проверенные по изучаемым элементам реактивы, а также чистую посуду. В зависимости от определяемых элементов и уровня их концентраций в пробах подготовку растворов ведут с использованием дистиллированной [51, 63, 65-67 и др.], деминерализованной [31, 52] воды или воды с большей степенью очистки: дважды дистиллированной [16, 68] или последовательно дистиллированной и деионизированной [32, 33, 50, 62, 69 и др.]. Никаких требований по классу чистоты лабораторных помещений при анализе сырья и продуктов черной металлургии методом ИСП-АЭС в литературе не выдвигается.

Высокая степень засоления раствора может приводить как к завышению, так и занижению аналитических сигналов определяемых элементов (см. раздел 6), ухудшению воспроизводимости результатов анализа. Поэтому при подборе среды растворения необходимо придерживаться общепринятой в аналитических работах очередности:

- использование разбавленных индивидуальных кислот;
- использование концентрированных индивидуальных кислот;
- использование смесей кислот;
- максимально возможное растворение пробы в кислотах и разложение сплавлением нерастворимого остатка;
- разложение сплавлением всей пробы.

Минимальные расход реагентов и уровень потерь определяемых элементов обеспечивает техника автоклавного вскрытия с микроволновым или традиционным термическим нагревом.

Разлагаемая навеска пробы должна обязательно обеспечивать ее представительность. При определении в сплавах элементов, склонных к сегрегации (например, фосфор), рекомендуется большое внимание уделять отбору средней пробы [19, 20]. Для уменьшения расхождения результатов между параллельными образцами авторы советуют применять аналитические навески не менее 1 г.

Степень разбавления конечного раствора пробы должна быть оптимизирована для обеспечения необходимых пределов обнаружения элемен-

тов, возможности одновременного определения многих элементов из одного раствора и минимизации матричных помех от основных компонентов пробы и реактивов, используемых при разложении пробы (особенно в случае сплавления). Обычно используемая концентрация анализируемого раствора по матричным компонентам (без отделения основы) составляет $C_{\text{Mat}} = 1-20$ мг/мл (табл. 1).

Примеры основных приемов перевода в раствор разнообразных видов рассматриваемых материалов приведены в табл. 1. Для разложения проб можно также рекомендовать хорошо отработанные приемы и способы, описанные в очень полезной монографии [70], книгах по атомно-абсорбционному анализу [71-74], ИСП-АЭС [75, 76] и других публикациях.

2. Предварительное отделение и концентрирование элементов

Низкие содержания в материалах черной металлургии некоторых примесных элементов не позволяют проводить их прямое определение методом ИСП-АЭС. Кроме того, наличие в этих объектах анализа высоких содержаний железа и других элементов, обладающих сложными атомными спектрами, является причиной многочисленных спектральных наложений, что снижает точность анализа, и, при использовании менее интенсивных аналитических линий, не испытывающих спектральных помех, обуславливает увеличение пределов обнаружения определяемых элементов. Поэтому часто в опубликованных работах аналитики оценивают возможность применения и используют операции предварительного отделения и концентрирования для повышения чувствительности определения следовых количеств элементов. Например, в работе [37] подробно рассматривается необходимость предварительного отделения Zn, Pb, Sb, Cd, Co, Ta, Sn и P от основных компонентов при нахождении следовых содержаний указанной группы элементов в сталях и сплавах.

Применяемые для подобных целей методы и способы разделения и концентрирования достаточно разнообразны.

В работе [12] установлено, что при анализе высокочистого железа предварительное удаление основы с применением экстракции метилзобутилкетонем приводит к снижению пределов обнаружения примесей с уровня мкг/г до нг/г. Разработан способ определения 0,0001-0,1 % мас. бора в стали с предварительным экстракционным концентрированием 2-этил-1,3-гександио-

лом в ксилоле [77], обеспечивающий хорошую селективность. Авторами [77] проведены исследования по влиянию органических растворителей (четырёххлористый углерод, толуол, бензол и ксилол) на величину аналитического сигнала бора. В работе [57] определение фосфора в вольфраме проводили после предварительного выделения фосфора экстракцией в виде фосформолибдатного комплекса. Предложен способ отделения молибдена от железа, основанный на твердофазной экстракции ионов молибдена (V) в виде тиоцианатного комплекса на пенополиуретане [68]. Присутствие десятикратного избытка Cu (I), Co (II), Zn (II), Hg(I), W (V), Pb (II) и Cd (II) в этом случае не влияет на экстракцию молибдена. Щелочные и щелочно-земельные элементы не образуют тиоцианатные комплексы и не экстрагируются при выбранных условиях отделения.

Низкая интенсивность аналитических линий и высокий фон в ИСП делают, по мнению авторов [19, 20], практически невозможным определение в сталях фосфора без предварительного его отделения и концентрирования. Однако при отделении мешающих компонентов матрицы экстракцией попадание даже следов органических растворителей в плазму разряда приводит к тушению эмиссии фосфора. Поэтому целесообразней проводить отделение матрицы методом ионообменной хроматографии на катионите КУ-2 с последующим концентрированием упариванием. В работе [78] представлен способ отделения от 95-99 % железа и концентрирования переходных металлов с использованием селективных хелатообразующих смол.

Описано определение Mo, Nb, Sn, Ta, W и Zr в железе с предварительным ионнообменным концентрированием на горизонтальной микроколонке, заполненной анионитом в Cl⁻ форме (DWEХ 1х8 или DOWEX 2х8) [79]. Элюирование проводили в циркуляционном режиме 7 мл смеси HNO₃ и H₂O₂ с помощью перистальтического насоса. Циркуляцию осуществляли со скоростью 2 мл/мин в течение 30 мин. Для обеспечения полноты элюирования такую операцию повторяли 5 раз, используя каждый раз свежие реагенты, а элюаты объединяли. Способ обеспечивает 500-кратное концентрирование при использовании 100 мл раствора. Пределы обнаружения для различных элементов составили от 0,006 млн⁻¹ (Mo, Zr) до 0,032 млн⁻¹ (Ta).

Для быстрого определения фосфора в сталях подкисленный раствор пробы пропускали, используя систему проточно-инжекционного анализа, через колонку с активированным оксидом

алюминия (кислая форма), расположенную непосредственно перед устройством ввода пробы в ИСП [16]. Фосфат-ионы сорбируются на колонке, в то время как катионы железа прямо поступают в плазму разряда, не сорбируясь в колонке. Затем сорбированные фосфат-ионы элюируют, используя раствор 0,5 М КОН, и вводят в ИСП. Потенциально возможное спектральное наложение линий железа (213,652; 213,619 и 213,596 нм) на аналитическую линию фосфора Р 213,62 нм при использовании данного способа разделения эффективно разрешается по времени. Относительное стандартное отклонение при определении фосфора составляет 0,056.

Сочетание проточно-инжекционного анализа (flow injection) с методом ИСП-АЭС обеспечивает высокую скорость проведения анализа, отсутствие засорения капилляра распылителя при анализе концентрированных растворов, возможность решения широкого круга аналитических задач анализа материалов черной металлургии. Например, при определении серы в особо чистом железе проводили ее предварительное сорбционное концентрирование на Al_2O_3 [80] в виде ионов SO_4^{2-} с использованием системы проточно-инжекционного анализа.

В работе [81] при определении содержания примесей V, Hf, Mo, Nb, Ga, Zr и Ti в чистом железе применяли предварительное их отделение от матрицы и концентрирование осаждением с помощью купферона. При определении тантала в сталях и никелевых сплавах [82] была предложена методика с предварительным отделением этого элемента от компонентов основы (железа, хрома, никеля и др.) соосаждением из солянокислой среды с титаном при обработке таннином и метиловым фиолетовым с последующим определением методом ИСП-АЭС. Данная методика позволяет определять тантал в диапазоне концентраций 0,0005-2 % мас. При анализе кобальта можно отделять следовые количества As, Fe, Ti, V и Zr от матрицы путем их соосаждения с гидроксидом лантана [83]. Для предотвращения выпадения осадка гидроксида кобальта соосаждение проводят в присутствии гидроксида аммония. В этом случае образуется аммонийное комплексное соединение кобальта.

В работе [84] описан способ выделения бора пирогидролизом из Si-содержащих сплавов и сталей. Навеску порошка (опилки) 0,25 г в кварцевой лодочке или на никелевой фольге смешивают с 1 г V_2O_5 и 0,5 г CuO. Лодочку помещают в центральную часть нагретой до 1200 °С трубки и пропускают через нее ток водяного пара с примесью O_2 в

течение 2 часов. Отгоняемый дистиллят собирают в стакан, содержащий 40 мл воды с 5 каплями раствора КОН (10 %). Затем дистиллят упаривают, подкисляют HCl и вводят в ИСП. Методика позволяет проводить определение бора в диапазоне концентраций в сплавах 0,005-0,15 % мас.

В обзоре [85] рассмотрены некоторые проблемы и приемы концентрирования микроэлементов, в том числе определяемых в материалах черной металлургии.

3. Ввод проб в плазму разряда

3.1. Введение растворов

Наиболее часто при анализе металлургических материалов методом ИСП-АЭС используют для ввода пробы в разряд традиционное пневматическое распыление ее раствора до мелкодисперсного аэрозоля с помощью потока аргона [75, 76]. Для получения аэрозоля применяют концентрические или поперечно-поточные (угловые) распылители, генерирующие полидисперсный аэрозоль. В работе [35] установлено, что для концентрических распылителей Мейнхарда и распылителей углового типа получаются близкие аналитические характеристики. Развиваемые в последние годы для метода ИСП-АЭС пневматические распылители прямого ввода, малого расхода и распылители высокосолевых растворов, а также ультразвуковые распылители крайне редко применяются для анализа материалов и продуктов черной металлургии.

Для удаления из полидисперсного аэрозоля, генерируемого пневматическими распылителями, крупных частиц, не успевающих полностью испариться в плазме разряда, распылитель обычно состыкован с распылительной камерой. Выходящий из распылителя поток аэрозоля в распылительной камере резко уменьшает свою скорость, крупные капли осаждаются за счет сил гравитации на стенке камеры и уходят в слив. Поэтому эффективность использования анализируемого раствора в методе ИСП-АЭС обычно составляет менее 1-2 %. Время установления стабильного режима поступления аэрозоля в плазму разряда обычно достаточно продолжительно - не менее 20 с. Для равномерной генерации аэрозоля во времени и снижения влияния физико-химических свойств раствора на характеристики распыления ввод пробы в распылитель осуществляют принудительно с помощью перистальтического насоса.

Введение пробы в разряд в виде растворов имеет следующие основные преимущества:

- возможность устранения помех, связанных

со структурой твердой пробы;

- хорошая воспроизводимость результатов анализа;
- простота градуирования с использованием модельных растворов;
- возможность введения внутреннего стандарта.

К недостаткам этого способа введения пробы нужно отнести:

- длительность и трудоемкость процедуры перевода пробы в раствор;
- неизбежное разбавление пробы при растворении;
- возможность внесения загрязнений с используемыми для растворения реактивами;
- возможность потерь определяемых элементов при пробоприготовлении.

Интересен прием введения растворов в плазму разряда с помощью проточно-инжекционной системы, когда порции анализируемой пробы и растворителя, разделенные пузырьком воздуха, двигаются к распылителю по трубопроводу. Например, в работе [86] так определяли следы В и Р в сталях. Подобный прием устраняет мешающее влияние матрицы (кислот и высоких содержаний железа), позволяет проводить автоматическое разбавление проб, повышает воспроизводимость результатов анализа по сравнению с вариантом традиционного непрерывного введения пробы, дает возможность проводить автоматическое разделение и концентрирование элементов или резко упростить условия разложения пробы.

Например, при определении в сталях W, Cr, V и Mo для разложения пробы необходимо использование агрессивных реагентов и жестких условий вскрытия, что существенно затрудняет работу аналитиков. В работе [87] был предложен проточно-инжекционный метод электролитического растворения стали и одновременного ввода раствора в плазму разряда. Достигнутые при этом относительные стандартные отклонения близки к получаемым при традиционном способе растворения.

Возможен ввод растворов проб в плазму разряда с использованием электротермического испарения [88, 89] в графитовой печи, аналогичной применяемому в атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. В этом случае пары пробы доставляются в горелку небольшим потоком аргона. Это позволяет расходовать малые объемы проб, устранять спектральные помехи матричных элементов за счет оптимизации температурно-временной программы нагрева, разделяющей моменты испарения оп-

ределяемых и матричных элементов. Подобная система, опробованная в [88] для порошкообразных образцов с добавлением к газу-носителю (аргон) во время нагрева фреона-12, показала полное устранение химического и структурного влияния матрицы пробы, что дает возможность при градуировании обходиться без образцов сравнения, идентичных анализируемым пробам.

3.2. Введение суспензий

При изучении возможностей метода ИСП-АЭС в приложении к материалам черной металлургии аналитики не обошли вниманием и достаточно хорошо известный способ введения пробы в плазму разряда в виде суспензий. Так, например, автор работы [90] анализировал продукты металлургической промышленности, достаточно легко подвергаемые измельчению (хромовые руды, феррохром, ферромарганец), в виде суспензий на основе глицерина и воды (объемное соотношение 4:6). Исходную навеску пробы смешивали с флюсом, получаемым сплавлением $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с Sc_2O_3 при температуре $T = 1050^\circ\text{C}$. Смесь измельчали, готовили суспензию и, постоянно перемешивая ее магнитной мешалкой, вводили с помощью перистальтического насоса и распылителя Бабингтона в ИСП. Градуирование в этом случае необходимо осуществлять по стандартным образцам, адекватным пробам. Ввод проб в виде суспензий применим лишь для ограниченного круга анализируемых объектов черной металлургии.

3.3. Прямой анализ твердых проб

Прямой анализ твердых образцов имеет ряд преимуществ по сравнению со способами ввода растворов: отсутствие разбавления пробы, малый расход анализируемого материала, простота операций, высокая скорость проведения анализа, отсутствие загрязнений от реактивов или потерь определяемых элементов, простота и экономичность градуирования с использованием минимального количества твердых стандартных образцов состава [91].

В работе [92] при анализе оксидных железных руд пробу вводили непосредственно в плазму в угольном тигле. Но прямое термическое испарение давало неудовлетворительные результаты для Al, Ca, Mg, Si и Ti, находящихся в рудах в виде трудноиспаряемых оксидных соединений. Добавление в пробу галогенирующих химических модификаторов (гранулы поливинилхлорида или тефлона) позволило надежно измерять аналитические сигналы указанных элементов. Од-

нако данный способ обладает низкой чувствительностью определения и позволяет находить только основные компоненты пробы с относительным стандартным отклонением результатов анализа (ОСО) 0,05-0,20, что обычно не удовлетворяет техническим требованиям. Подобный прием введения металлических образцов путем их прямого термического испарения в зоне, расположенной близко к разряду, и подачей паров потоком газа-носителя в ИСП был опробован в работе [93] для определения Ag, Bi, Ca, Cd, Mg, Pb, Se, Te, Zn и также не показал хороших аналитических результатов. Отсутствие в последующие годы работ, развивающих это направление для твердых проб или растворов [89], свидетельствует о его малой перспективности.

Значительно большее распространение получили способы прямого анализа металлических образцов в ИСП путем их предварительной электрической или лазерной эрозии.

3.3.1. Искровая абляция

Воздействие каждого отдельного импульса конденсированного искрового разряда обрабатывает на поверхности металлического образца небольшой участок площадью в десятые доли квадратного миллиметра. Глубина поражения поверхности образца составляет десятки микрометров. Но последовательность сотен импульсов искрового разряда статистически обрабатывает уже значительную зону на поверхности образца, обеспечивая соответствующее число зон поражения на электродах общей площадью в несколько квадратных миллиметров. Таким образом, несмотря на локальность каждого отдельного импульса, общая площадь поражения за время экспозиции в несколько секунд или десятков секунд является относительно большой. По этой причине многоимпульсные искры обеспечивают необходимую представительность результатов атомно-эмиссионного анализа [94].

Перевод под воздействием искрового разряда части металлической пробы в состояние аэрозоля связан со сложными физико-химическими процессами, обусловленными высокой температурой в зоне взаимодействия искры с поверхностью электрода-пробы (в зоне поражения электрода). В первую очередь это обусловлено быстрым локальным разогревом участка образца и его взрывным испарением. Продукты испарения малым потоком аргона направляют в горелку ИСП, где конденсированные частицы испаряются, газообразные молекулы диссоциируют до атомов, атомы ионизируются и происходит возбуждение

спектров эмиссии. Так реализуется способ ИСП-АЭС с непосредственным вводом металлической пробы с помощью искровой абляции [95].

Способ искровой абляции проб металлов и сплавов резко увеличивает скорость проведения анализа, так как устраняется обычная для метода ИСП-АЭС процедура перевода конденсированной пробы в раствор. При этом ликвидируются возможность загрязнения анализируемых растворов примесями из реактивов и вероятность потери некоторых элементов при пробоподготовлении. Например, в случае анализа никелевых сплавов можно количественно определять кремний [96], что недоступно при анализе растворов, так как для разложения этих сплавов часто используется фтористоводородная кислота.

При анализе металлов и сплавов искровой разряд обычно возбуждают между вольфрамовым стержнем и анализируемой пробой. Искровую абляцию можно применять для больших образцов с максимальным диаметром более 15 мм, а также, используя специальные адаптеры, для тонких металлических листов толщиной не менее 0,1 мм и проволоки диаметром не менее 1 мм [97].

Оптимальные операционные параметры (напряжение и ток разряда, частота пробоев за полупериод, скорость подачи газа носителя, время предварительного обжигания, время интегрирования сигнала) для системы искровой абляции зависят от матричного состава анализируемого образца [89, 98-100] и достаточно сильно влияют на пределы обнаружения, воспроизводимость результатов, эффект памяти.

При способе искровой абляции в сочетании с ИСП реализуется гораздо более широкий динамический диапазон градуировочных графиков, чем при использовании атомно-эмиссионной спектрометрии с высоковольтным искровым разрядом [96]. Это упрощает процесс градуирования и позволяет обходиться минимальным количеством стандартных образцов или образцов сравнения для количественного анализа [101]. Данное качество является особенно ценным в реальных условиях наличия только ограниченного количества образцов для градуирования.

Обычные пределы обнаружения элементов при искровой абляции составляют млн^{-1} (ppm) [89]. Например, при определении Cr, Cu, Ni, Mn, Mo, Si и V в низколегированной стали [98] также были достигнуты пределы обнаружения на уровне млн^{-1} и относительные стандартные отклонения результатов для различных элементов в диапазоне 0,005-0,035. Значения ОСО, найденные

при определении основных компонентов сплавов, составляли 0,002-0,012 [96]. В работе [102] при определении ванадия в феррованадии образцы для искровой абляции получали расплавлением исходной пробы с добавлением заданного количества чистого железа в высокочастотной печи. Предложенная методика позволяет находить 55-80 % мас. ванадия в сплавах с относительной погрешностью меньше 0,004. Отмечается, что способ искровой абляции можно использовать при определении С в различных типах чугуна [99].

При анализе металлических образцов с применением метода искровой абляции необходимо учитывать качество обработки поверхности образца. Слишком гладкая (полированная) или грубая поверхность образца не приводит к поступлению одинакового количества материала образца в плазму разряда [96]. После шлифования поверхность образцов необходимо промывать соляной кислотой, водой и органическим растворителем, типа ацетон или спирт [96, 97].

Погрешности количественного анализа могут быть обусловлены "эффектом памяти", возникающим в результате осаждения частиц аэрозоля на подставном вольфрамовом электроде и в трубопроводе во время транспортировки пробы от ячейки искровой абляции к горелке ИСП. Такие погрешности становятся особенно заметными, если проводится последовательное определение элемента, содержащегося в пробе в следовых количествах, сразу же после анализа образца, в котором тот же самый элемент содержался в высокой концентрации. Для устранения этих погрешностей необходима смена подставного электрода и увеличение времени предварительного обсыхания образца [96, 103].

В работе [96] проведено сравнение погрешностей определений, достигаемых при прямом анализе твердого образца с применением искровой абляции и при использовании традиционной системы ввода пробы в виде раствора. Авторами отмечено небольшое, но статистически значимое уменьшение в точности прямого анализа твердых образцов для элементов, склонных к сегрегации в сплавах. Подобное сравнение, проведенное в работе [26] при определении бора в сталях, показало, что достигаемые пределы обнаружения практически одинаковы, но ОСО результатов анализа в случае искровой абляции существенно меньше, чем при вводе растворов: 0,005 и 0,015 соответственно. Сравнение способов искровой и лазерной абляции в сочетании с ИСП продемонстрировало, что при искровой абляции

сталей достигаются более высокие значения отношений сигнал/шум практически для всех рассматриваемых элементов [104].

Таким образом, необходимо отметить суммарно следующие основные достоинства искровой абляции в методе ИСП-АЭС:

- возможность прямого анализа металлов и сплавов;
- низкий уровень первоначальных затрат на приобретение оборудования;
- простота эксплуатации приборов;
- относительно короткое время предварительного обсыхания (по сравнению с лазерной абляцией);
- хорошая чувствительность определений;
- простота градуирования.

Основными недостатками способа ИСП-АЭС с искровой абляцией можно считать:

- необходимость использования для градуирования образцов сравнения, идентичных с анализируемыми пробами;
- необходимость более качественной подготовки поверхности образца, чем для способа лазерной абляции;
- применимость для анализа только общего (среднего) содержания элементов в пробах.

Авторы [104] приходят к заключению, что искровая абляция для металлических материалов черной металлургии является хорошим компромиссом между первоначальными инвестициями и достигаемой чувствительностью анализа.

3.3.2. Лазерная абляция

При воздействии на поверхность твердой пробы сфокусированного излучения оптического квантового генератора (ОКГ) происходит взрывообразное локальное разрушение материала пробы (лазерная абляция) с образованием тонкодисперсного аэрозоля (твердые и жидкие частицы), а также газообразных продуктов. Продукты разрушения потоком аргона направляют в горелку ИСП, где конденсированные частицы испаряются, молекулы диссоциируют до атомов, атомы ионизируются и происходит возбуждение спектров эмиссии. Так реализуется способ ИСП-АЭС с непосредственным вводом пробы с помощью лазерной абляции.

Скорость лазерной абляции твердых металлических образцов V и размер частиц аэрозоля d зависят от рабочих параметров лазера (мощность и частота импульсов, длина волны излучения). Значения этих характеристик обычно составляют $V = 1,0-16,7$ мкг/с и $d > 100$ нм [104, 105]. По оценкам авторов [104] эффективность поступле-

ния образца в плазму при лазерной абляции на 30-50 % меньше, чем при использовании пневматического распылителя (при условии одинаковых плазменных горелок). Чугун и сталь являются материалами, наиболее трудными для лазерной абляции [104].

Известно [104], что скорости лазерной абляции чистых металлов достаточно близки между собой. Но скорость абляции сплавов не соответствует поведению составляющих чистых элементов и зависит от типа сплава. Это вызывает серьезные трудности при градуировании, когда определенный тип стандартных образцов состава желательно использовать для количественного анализа других типов материалов. Использование внутреннего стандарта не позволяет устранить это затруднение.

Применение лазеров, излучающих в ультрафиолетовой (УФ) области спектра (экимерные лазеры), минимизирует возможное различие в скорости распыления материалов и повышает эффективность абляции по сравнению с инфракрасными (ИК) лазерами (чаще всего твердотельные ОКГ Nd:YAG с основной длиной волны $\lambda = 1064$ нм). Кроме того, экимерные лазеры обеспечивают лучшую чувствительность определения, поскольку ИК лазеры имеют ограниченную мощность в УФ диапазоне (используется третья или четвертая гармоника генерации) [104]. Например, пределы обнаружения (ПО) Ni, Cr, Mo и Si в стали с использованием Nd:YAG ОКГ составляют 20-100 млн⁻¹ [105], в то время как для экимерного лазера ПО = (0,1-1,0)·п млн⁻¹ (табл. 2).

Таблица 2

Пример достигаемых пределов обнаружения элементов (млн⁻¹) методом ИСП-АЭС с абляцией проб экимерным лазером ($\lambda = 308$ нм) [104]

Материал	Определяемый элемент											
	Al	As	Bi	Cu	Cr	Mn	Mg	Ni	Si	Sn	Ti	Zn
Чугун	0,8	-	0,85	0,2	2,2	-	0,2	1,0	-	0,8	0,2	0,04
Сталь	0,5	2,1	-	0,05	2,8	0,4	-	1,1	0,4	1,0	0,3	-

В работе [106], выполненной еще на несовершенной аппаратуре лабораторного изготовления, представлены методики определения Si, Mn, P, Ni, Cr, Cu, Mo, V, Ti, Co, Nb, B, As и Sn в стали методом ИСП-АЭС с использованием лазерной абляции. Для указанных элементов получены относительные стандартные отклонения результатов анализа 0,02-0,12, за исключением P (0,28). По мнению авторов [106], точность метода удовлетворяет требованиям рутинных анализов, но она хуже, чем с искровой абляцией.

В работах, выполненных уже на современной промышленной аппаратуре лазерной абляции, ОСО = 0,01-0,05 [105, 107], что вполне удовлетворяет требованиям анализа металлов и сплавов. Линейный диапазон градуировочных графиков при анализе стали находится в пределах для Cr до 19, Ni - 12, Mo - 3, Mn - 1,50, Si - 1,70, Cu - 0,15 % мас. [107] и для большинства рассмотренных элементов (кроме никеля) он совпадает для аксиального и радиального способов наблюдения плазмы. Для никеля (измерение интенсивности линий Ni II) при радиальном способе наблюдения плазмы верхняя граница линейного диапазона графика увеличивается до 50 % мас. Чувствительность анализа выше при использовании аксиального способа наблюдения плазмы [107].

Таким образом, можно отметить суммарно следующие достоинства способа ИСП-АЭС с лазерной абляцией [104]:

- возможность прямого анализа металлов и сплавов без химического разложения проб, что снижает опасность загрязнения реактивами и/или потери определяемых элементов;
- предел обнаружения ниже, чем при искровой абляции (при высокой скорости повторения лазерных импульсов);
- более низкие требования по качеству подготовки поверхности пробы, чем при искровой абляции;
- возможность анализа образцов сложной формы, определения содержания элементов в слоях и включениях;
- возможность проведения локального микроанализа.

К недостаткам данного способа ввода пробы необходимо отнести:

- высокий уровень первоначальных затрат на приобретение оборудования;
- необходимость применения для градуирования образцов сравнения, идентичных с анализируемыми пробами;
- большая сложность эксплуатации приборов;
- длительное время предварительной лазер-

ной абляции (до установления стабильного сигнала), по сравнению со временем обыскривания при искровой абляции.

3.4. Ввод газообразных проб

В принципе, наиболее удобным способом является ввод газообразных проб в ИСП. Однако такой прием достаточно сложно применять при анализе материалов черной металлургии. Но в некоторых случаях подобный способ ввода пробы уже нашел свое применение.

Например, в работе [108] была рассмотрена возможность прямого определения Al, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni и Si в расплавленной стали (1650 °C) путем хлорирования металла в печи потоком хлора через специальный зонд с последующей транспортировкой (до 5 м) летучих хлоридов потоком аргона в спектрометр ИСП. Исследования показали возможность определения Cr, Ni, Mn и Si при градуировании прибора по стандартным образцам состава стали и сильное влияние содержания кислорода в стали на результаты анализа [108, 109].

Наиболее часто при анализе металлургических объектов используют газообразный ввод проб в виде гидридов.

Генерация гидридов

Малая интенсивность аналитических линий As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn и Te, присутствующих в сталях на низких уровнях ($n \cdot 10^{-3} \%$), и высокий матричный спектральный фон в ИСП очень сильно затрудняют определение этих примесей без их предварительного выделения и концентрирования. Лучшим способом реализации данного приема является перевод указанных элементов в легколетучие гидриды с помощью такого сильного восстановителя, как боргидрид натрия, и последующий ввод их в плазму [5, 30]. Подобный способ значительно улучшает пределы обнаружения указанных элементов в различных материалах (в 10-100 раз) за счет того, что весь определяемый элемент, содержащийся в достаточно большом объеме анализируемого раствора (10-50 мл), практически одновременно переводится в газообразное состояние, с большой эффективностью переносится в ИСП и генерирует аналитический сигнал в отсутствие матричных компонентов. Отмечается, что при этом повышается действенность атомизации элементов и возбуждения их спектральных линий за счет исключения обычных затрат энергии плазмы на десольватацию водного аэрозоля, улучшается линейность калибровки, снимаются неспектральные и

спектральные матричные помехи в плазме [110].

Например, в работе [111] предложен метод одновременного определения As, Bi, Sb и Sn в образцах стали, свободный от обычных влияний, встречающихся на стадии генерации гидридов. Авторами показано, что присутствие L-цистеина (0,5 % об. при pH = 1,56) в растворах стандартных образцов и пробах стали не требует их соответствия по матричному составу. Растворение образцов проводили смесью кислот HCl и HNO₃ (3:1) без нагревания. Однако отмечается, что данные условия разложения проб не подходят при определении германия, теряющегося при этом в виде GeH₄ и Ge₂H₆. Поэтому многие авторы исключают Ge из рассмотрения при одновременном определении гидридообразующих элементов [111].

Перевод серы в гидридное соединение также позволяет снизить предел ее обнаружения. Восстановление серы осуществляют смесью KJ, HJ и H₃PO₃ [112] в реакционной тefлоновой трубке (внутренний диаметр 1,4 мм и длина 200 см), нагреваемой до 135 °C и продуваемой потоком аргона. Определению не мешают значительные количества Fe, Co и Ni, но присутствие Cu и HNO₃ снижает сигнал серы.

В табл. 3 приведены некоторые примеры определения гидридообразующих элементов в железе и стали методом ИСП-АЭС.

Первоначально при использовании техники гидридов в сочетании с ИСП-АЭС основной проблемой было обеспечение стабилизации плазмы при импульсном введении больших количеств водорода, выделяемого во время реакции гидридообразования. Это приводило к рассогласованию высокочастотного генератора и плазменной нагрузки [76, 113]. Частичное решение этой проблемы достигалось повышением вкладываемой в разряд мощности [110, 113]. Разработка способа непрерывной генерации гидридов позволила использовать обычные режимы работы генератора по мощности [76].

При использовании техники гидридообразования необходимо учитывать, что во многих случаях оптимальные условия получения гидридов зачастую существенно отличаются для разных элементов. Это не позволяет определять их одновременно одинаково успешно при компромиссно-оптимальных условиях анализа [110]. При реализации оптимальных условий образования гидридов для каждого индивидуального элемента теряется такое основное преимущество метода ИСП-АЭС, как многоэлементность анализа.

Кроме того, отмечены достаточно сильные влияния сопутствующих и матричных компонен-

тов (в первую очередь переходных элементов) на эффективность гидридообразования [110, 111], что является основной проблемой для материалов черной металлургии и часто требует предварительного отделения определяемых элементов (например, соосаждением с гидроксидом лантана [110]). Поэтому при разработке методик

определения гидридообразующих элементов необходима обязательная проверка матричных влияний на стадии генерации гидридов. В этом случае весьма полезным может быть опыт использования техники гидридообразования, обобщенный как для ИСП-АЭС [76, 110, 114, 115], так и для атомно-абсорбционной спектроскопии [116].

Таблица 3

Примеры определения некоторых элементов методом ИСП-АЭС с использованием техники гидридов

Элемент	Длина волны, нм	Анализируемый материал	Предел обнаружения	Литература
As	189,04	Чистое железо	0,02 млн ⁻¹	65
	188,979	Сталь	0,02 млн ⁻¹	111
	193,696			
	-	Сталь	0,11 млн ⁻¹	113
Bi	190,171	Сталь	0,02 млн ⁻¹	111
	223,061			
	-	Сталь	0,24 млн ⁻¹	113
Ge	209,426	Сталь	0,01 млн ⁻¹	111
	265,118			
	303,906			
S	180,73	Сталь	3,4 нг/мл	112
Sb	206,83	Чистое железо	0,04 млн ⁻¹	65
	206,836	Сталь	0,02 млн ⁻¹	111
	231,146			
	-	Сталь	0,16 млн ⁻¹	113
Se	196,09	Чистое железо	0,04 млн ⁻¹	65
Sn	189,99	Чистое железо	0,07 млн ⁻¹	65
	-	Сталь	1,2 млн ⁻¹	113
	189,927	Сталь	0,02 млн ⁻¹	111

Примечание. Длины волн приведены по первоисточникам.

4. Влияние операционных параметров

Операционные параметры (скорости потоков аргона, скорость подачи анализируемого раствора в плазму разряда, вкладываемая в разряд высокочастотная мощность, зона измерения эмиссии, конфигурация горелки) достаточно сильно влияют на аналитические характеристики метода (в первую очередь на предел обнаружения элементов). Обычно данные параметры оптимизированы фирмами, которые разрабатывают и изготавливают приборы. Кроме того, упомянутые параметры в большинстве приборов ИСП-АЭС доступны аналитикам лишь в определенных пределах для оптимизации методик анализа. Поэтому во многих опубликованных работах по анализу материалов черной металлургии описано изучение влияния различных операционных пара-

метров на интенсивность спектральных линий определяемых элементов [13, 28, 41, 92, 117-119 и др.].

Увеличение скорости охлаждающего потока газа (10-20 л/мин) приводит к незначительному росту аналитических сигналов Pb, Sb и Sn в стали, но улучшает стабильность разряда [28]. В работе [41] при определении тантала и ниобия в специальных сталях было установлено, что расход охлаждающего и аксиального потоков аргона не вызывает сколько-нибудь значимого изменения в интенсивности спектральных линий определяемых элементов.

При возрастании скорости потока аргона, несущего аэрозоль, может наблюдаться резкое увеличение аналитического сигнала до достижения максимума [28] или экстремальный его ход [92,

118]. Отмечается, что положение этого максимума зависит от наличия матрицы пробы (Fe) и типа используемого распылителя [13]

Зависимость интенсивности спектральных линий от высокочастотной мощности, подводимой к плазме, носит возрастающий [118] или экстремальный характер [28]. Но в работе [119] отмечено снижение интенсивности спектральных линий с ростом вкладываемой мощности. Как правило, при замедлении роста или снижении интенсивности спектральных линий происходит увеличение интенсивности сплошного фона [118].

Увеличение скорости подачи образца в плазму, по данным авторов [28, 119], вызывает равномерное увеличение аналитического сигнала.

При радиальном способе наблюдения обычно прослеживается экстремальный вид зависимости интенсивности спектральных линий по высоте над горелкой (индуктором) [118, 120]. В работах [1, 24] отмечено, что в различных зонах плазмы наблюдаются резкие изменения интенсивности излучения эмиссионных линий, величины спектральных помех и сходимости измерения сигнала.

Аксиальный способ наблюдения плазмы дает лучшие пределы обнаружения, чем радиальный, и, например, для определения примесей в стали наблюдается улучшение в среднем в 5 раз [104].

Необходимо помнить, что вариации вышеуказанных операционных параметров в первую очередь вызывают изменение температуры и ее распределение по факелу плазмы, а также скорости и времени пребывания аэрозоля пробы в плазме. Это приводит к изменению относительной интенсивности спектральных линий и фона. Кроме того, происходит перемещение максимума интенсивности спектральных линий по высоте факела. Поэтому, в общем случае, изучая зависимость интенсивности спектральных линий от одного варьируемого операционного параметра при одновременной стабилизации всех других параметров, практически трудно достичь истинно оптимальных условий анализа. Гораздо более быстро и эффективно можно получить желаемый результат с помощью методов многофакторного планирования эксперимента.

Отмечено [67], что при регистрации спектральных линий в области далекого ультрафиолета (например, $\text{P}1\ 177,50$; $\text{P}1\ 178,29$ и $\text{P}1\ 185,94$ нм) происходит небольшое увеличение их интенсивности с ростом скорости потока аргона в камере возбуждения и монохроматоре, что объясняется естественным уменьшением поглощения

кислородом воздуха.

Для оптимизации операционных параметров можно использовать часто применяемый критерий концентрации элемента, дающей сигнал, эквивалентный интенсивности фона (БЕС) [41]. Обычно авторы стараются достичь компромиссно-оптимальных условий определения для одновременного определения многих элементов [118], чтобы сохранить одно из основных преимуществ метода ИСП-АЭС: многоэлементность анализа. Однако, например, в работе [120] отмечено, что компромиссно-оптимальные параметры практически совпадают с оптимальными параметрами определения каждого элемента в отдельности.

В последние годы для оптимизации операционных условий анализа широко используется критерий «жесткости» плазмы, выражаемый отношением интенсивностей ионной и атомной линий реперного элемента. Этот критерий комплексно характеризует эффективность передачи энергии от высокочастотного генератора к плазме, время пребывания частиц в плазме разряда, условия атомизации элементов и возбуждения их спектральных линий, степень нагрузки плазмы аэрозолем и матричный состав образца, вводимого в плазму. Чаще всего оценку «жесткости» плазмы проводят по спектральным линиям $\text{Mg}\ \text{II}\ 280,27$ нм (или $\text{Mg}\ \text{II}\ 279,55$ нм) и $\text{Mg}\ \text{I}\ 285,21$ нм.

Теоретические исследования, проведенные в работе [121], показали, что увеличение температуры плазмы разряда приводит к росту показателя «жесткости», а введение таких легкоионизируемых матричных элементов, как натрий и кальций, существенно снижает «жесткость» плазмы. При уменьшении молярного соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ должно происходить увеличение показателя «жесткости» плазмы. Переход от пневматического ультразвукового распылителя приводит к некоторому уменьшению «жесткости» плазмы.

Для улучшения пределов обнаружения трудновозбудимых элементов и снижения влияния матричных элементов рекомендуется повышать «жесткость» плазмы. Показателем «жесткости» плазмы удобно комплексно задавать операционные условия анализа в разрабатываемых методиках.

5. Влияние сопутствующих элементов

Известно, что в методе ИСП-АЭС влияние на интенсивность спектральных линий определяемых элементов может оказать практически любой элемент Периодической системы, присутствующий в плазме разряда в значительном количестве [121], что может привести к изменению

условий возбуждения спектров эмиссии [119]. В случае анализа сталей наибольший интерес для аналитиков представляет в первую очередь степень матричного влияния железа, хрома и никеля, а также элементов, используемых в высоких концентрациях при пробоподготовке.

В работе [122] при определении молибдена в стали установлено, что присутствие Fe, Ni, Cr, V, Cu, B и W не влияет на интенсивность аналитической линии молибдена Mo I 386,411 нм. При изучении химических помех в методе ИСП-АЭС отмечено, что наличие в растворе до 500 мкг/мл натрия не изменяет величину аналитического сигнала большого числа изученных и определяемых элементов [1].

Однако в [123] показано, что с ростом концентрации железа от 0 до 1 мг/мл наблюдается усиление интенсивности линий Cr II 286,30, Ni II 231,60, Si I 251,61 и Mo II 204,59 нм вплоть до 25 %, что авторы объясняют возрастанием фона. В то же время для спектральных линий Mn II 257,61, Cu I 327,39, V II 309,31 и Ti II 334,90 нм отмечено уменьшение интенсивности до 10 %, обусловленное, по мнению авторов, изменением вязкости и плотности раствора. Также в этой работе были определены максимальные содержания Cr и Ni в анализируемом растворе стали, которые практически не влияют на результаты анализа. Например, предельное содержание в растворе пробы хрома, не вызывающее матричных помех, при определении Ti составляет 5, Ni – 10, Mn, Mo, V и Cu – 20, Si – 30 мг/мл. В свою очередь, предельное содержание в растворе пробы никеля при определении Cr составляло 5, Mn – 15, Si, Mo, Ti, V и Cu – 30 мг/мл.

Увеличение интенсивности линии хрома Cr I 359,348 нм в образцах железа и стали найдено при повышении концентрации Al, Co, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn, причем степень влияния тем больше, чем выше концентрация мешающих элементов в плазме [13]. Усиливающее влияние железа наблюдается до 2 мг/мл. Однако при дальнейшем увеличении концентрации железа изменения интенсивности этой линии хрома не происходит. Присутствие Ti и Mo вызывает уменьшение интенсивности линии хрома [13].

Исследования, проведенные на искусственных смесях, близких по составу анализируемому образцу, выявили влияние Fe, Cu и Mo на интенсивность спектральных линий Р, в то время как Mn, Ni, Cr, Co, V и W не приводят к существенному эффекту [19, 20].

В работе [38] отмечено, что присутствие легкоионизируемых элементов (например, калия),

применяемых при пробоподготовке сплавлением, не вызывает увеличения интенсивности аналитических линий, которое часто наблюдается в пламенах для элементов с низкими потенциалами ионизации. А наблюдаемое в ИСП уменьшение интенсивности ионных спектральных линий примесных элементов согласуется с ожидаемым подавлением их ионизации, вызванным присутствием высокой концентрации калия. Изучение матричных влияний в присутствии легкоионизируемого лантана, используемого в качестве соосадителя для отделения от матрицы, показало, что наблюдается уменьшение интенсивности ионных линий для Ti, Zr на 2,5, V – 4, Fe – 6, Cr – 6,5, Co – 7,5 % и менее чем на 1,5 % для атомной линии As [83].

В работе [121] при систематическом изучении экспериментальных литературных данных по проявлению матричных неспектральных помех в ИСП-АЭС были сделаны следующие выводы. Влияние матричных элементов на интенсивность аналитических линий в методе ИСП-АЭС проявляется преимущественно за счет смещения равновесия ионизации в плазме разряда. Поэтому каждый элемент Периодической системы может проявить подобные влияния при соответствующей его концентрации. Матричные ионизационные влияния максимальны при низких температурах наблюдаемой зоны плазмы (4500-5500 К). При температурах выше 6000-6500 К влияние матричных элементов в плазме разряда практически исчезает. Матричные влияния, обусловленные образованием термоустойчивых соединений между определяемым и матричными элементами, связаны с неполным испарением аэрозоля пробы. Наиболее отчетливо матричные ионизационные помехи наблюдаются для атомных линий элементов, обладающих самыми низкими первыми потенциалами ионизации атомов, и для ионных линий элементов, имеющих самые низкие значения второго потенциала ионизации атомов (барий, стронций, кальций и редкоземельные элементы). Степень изменения интенсивности спектральных линий возрастает со снижением потенциала ионизации матричного элемента, изменяющего концентрацию электронов в плазме разряда, и увеличением эффективности его введения в плазму разряда (повышение концентрации в растворе, использование ультразвукового распылителя).

В работе [124] проведено систематическое исследование по влиянию матричных элементов на значения пределов обнаружения с использованием ультразвукового распылителя и пневмати-

ческого распылителя Мейнхарда. Установлено, что для обоих типов распылителей матрица ухудшает пределы обнаружения, причем при концентрации матрицы порядка 10 мг/мл полученные оценки сближаются.

Как уже отмечено выше, наиболее сильные матричные влияния в методе ИСП-АЭС оказывают легкоионизируемые элементы [121]. Поскольку при пробоподготовке часто используются плавни, содержащие значительные избытки легкоионизируемых элементов в виде $K_2S_2O_7$, Na_2O_2 , $Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3 , Li_2BO_2 , $Li_2B_2O_7$ и $KHSO_4$ [4, 5, 38, 53, 66 и др.] (табл. 1), то влиянием данного типа нельзя пренебрегать.

В случае обнаружения матричных неспектральных влияний можно рекомендовать разбавление пробы (если позволяет предел обнаружения элемента), повышение «жесткости» разряда [121] (в первую очередь, увеличением вкладываемой в разряд мощности и снижением скорости пробоподающего потока аргона), радиальный способ наблюдения плазмы, моделирование в градуировочных растворах матричного состава пробы. Например, устранения влияния легкоионизируемых элементов в работе [118] добивались изменением скорости потока газа, транспортирующего аэрозоль. Авторы установили, что при скорости потока аргона 0,6 л/мин влияние 10 мг/мл натрия и 1 мг/мл кальция на интенсивность аналитических линий ликвидируется.

Необходимо отметить, что при больших концентрациях солей в растворе нередко наблюдается осаждение солей на кончике капилляра пневматического распылителя. Это приводит к изменению дисперсного состава аэрозоля, скорости поступления его в плазму и, в результате, к изменению интенсивности спектральных линий определяемых элементов [118]. Авторы данной работы показали, что при выбранных условиях работы с растворами, содержащими до 10 мг/мл солей, осаждения солей на кончике распылителя не наблюдалось. С применением ультразвукового распылителя можно анализировать растворы, содержащие до 10 % солей [125].

Очень хороший обзор по матричному влиянию элементов в методе ИСП-АЭС, проявляемому при распылении, транспортировке и испарении аэрозоля, атомизации, ионизации элементов и возбуждении их спектров, недавно опубликован в работе [126].

6. Влияние кислотного состава

Для перевода в раствор проб материалов черной металлургии используют различные мине-

ральные кислоты (табл. 1). Присутствие в анализируемых растворах высоких концентраций кислот также может привести к проявлению матричных неспектральных помех.

Например, в работе [69] изучено влияние азотной и серной кислот на интенсивность атомных и ионных линий Fe, Mn и Zn. Показано, что увеличение концентрации кислот от 0 до 50 % об. оказывают депрессирующее влияние на аналитический сигнал всех элементов (подавление до 80 % первоначального сигнала), причем наибольший эффект проявляет серная кислота. Степень влияния кислот не одинаково проявляется на различных спектральных линиях разных элементов [69]. Подобный характер помех обнаружен и в присутствии соляной кислоты [83]. Например, уменьшение интенсивности ионных спектральных линий Co, Cr, Fe, La, Ti, V и Zr составило 4,4 – 5,9 %, в то время как для атомной линии As в тех же условиях отмечено снижение интенсивности более чем на 7,4 % [83]. В обзорной работе [5] самое сильное влияние кислот отмечено в присутствии HCl – для вольфрама, HNO_3 – для никеля и марганца, H_2SO_4 – для титана, а наименьшее влияние проявляется в присутствии HCl – для меди, HNO_3 и H_2SO_4 – для вольфрама, H_3PO_4 – для никеля и меди (используемые спектральные линии в статье не указаны). Авторы [66] пришли к заключению, что наибольшее влияние кислоты оказывают на интенсивность спектральных линий элементов с низкими потенциалами ионизации.

Практически все литературные экспериментальные данные показывают, что влияние кислот носит, как правило, депрессирующий характер [2, 5, 13, 24, 38, 66, 69, 117, 123, 127], причем по степени подавляющего действия кислоты можно расположить в ряд $HCl < HNO_3 < HClO_4 < H_3PO_4 < H_2SO_4$ [2, 5, 13, 66, 117, 127]. Также большинство авторов в значительной степени связывают наблюдаемые явления с изменением эффективности распыления растворов и поступления аэрозоля пробы в ИСП вследствие изменения физических свойств раствора [38, 66, 119, 123]. Однако авторы [69] утверждают, что влияние кислот не связано ни с изменением скорости потока аэрозоля, ни с количеством аэрозоля, попадающего в плазму.

В работе [123] механизм депрессирующего влияния кислот объясняется тем, что увеличение кислотности раствора приводит к росту массы жидкости, перемещаемой перистальтическим насосом, что согласуется с ростом плотности растворов. Однако увеличение вязкости и плотнос-

ти жидкости способствует росту размера и массы капель аэрозоля, образующихся в распылителе. Вследствие этого возрастает отсев аэрозоля в распылительной камере и уход его через дренаж. В итоге масса жидкости, поступающей в плазменную горелку, уменьшается. Авторы [38] причину депрессирующего влияния кислот видят также в уменьшении скорости подачи пробы в связи с увеличением вязкости раствора.

В практической работе рекомендуется кислотность градуировочных растворов и проб поддерживать строго одинаковой, поскольку существует возможность появления систематических погрешностей анализа в результате первоначального различия физико-химического состава растворов, что может повлиять на эффективность распыления и дисперсность аэрозоля растворов и, следовательно, привести к поступлению неодинакового количества аэрозоля в плазму разряда [119].

Помехи со стороны кислот количественно воспроизводятся во времени [66] и при точном знании концентрации кислоты в анализируемом растворе могут быть рассчитаны и учтены в виде поправки [5]. Применение перистальтического насоса существенно снижает негативное влияние кислот по сравнению с системой без принудительной подачи раствора [5, 66]. Использование для сравнения интенсивности спектральной линии элемента внутреннего стандарта устраняет влияние состава растворов на эффективность их распыления и поступления в плазму, так как влияния этого типа, по мнению авторов [119], в равной степени должны сказаться на интенсивности линий всех элементов, находящихся в растворе.

7. Спектральные помехи

Основные трудности при анализе материалов черной металлургии методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой связаны с наличием разнообразных спектральных помех, присущих методу ИСП-АЭС [75, 76]:

- изменение интенсивности непрерывного фона;
- частичное или полное перекрывание аналитической линии атомными или ионными линиями сопутствующих элементов и аргона;
- наложение компонент молекулярных полос;
- рассеянный свет в спектрометре.

7.1. Изменение интенсивности фона

Часто высокие концентрации матричного эле-

мента в растворе, вводимом в ИСП, вызывают изменение уровня непрерывного фона (эмиссионного континуума) в области аналитических линий. Как показали исследования, проведенные в работе [128], матрицы, содержащие Fe, Ni, Cr и др., приводят к появлению в спектре ИСП непрерывного фона, обусловленного ион-электронной рекомбинацией. Так, например, наличие в анализируемом растворе большой концентрации Fe (5 мг/мл) значительно увеличивает уровень фона в ультрафиолетовой области спектра [34]. В присутствии 0,2 мг/мл Al наблюдали возрастание фона [4] в окрестности линии Mn 257,610 нм. В работе [129] отмечено, что многие спектральные линии в области 200 нм (например, Pb II 220,353, I I 183,038, Sn II 189,991, Tl II 190,846 нм и др.) испытывают увеличение фона при концентрации алюминия в растворе 1 мг/мл [129]. При определении фосфора в сталях элементы матрицы повышают интенсивность фона [19, 20]. Отсутствие учета этого фактора может привести к значительным погрешностям при установлении содержания определяемых элементов в пробах подобного состава [130].

Обычно при наличии такой спектральной помехи уровень интенсивности фона практически постоянен в окрестности аналитической линии. Данный самый простой случай изменения (дрейфа) фона достаточно просто корректируется при использовании сканирующих спектрометров или спектрометров с линейными (матричными) полупроводниковыми детекторами способом одноточечной коррекции, когда интенсивность фона измеряется только в одной точке вблизи аналитической линии, и затем это значение автоматически вычитается из интенсивности на длине волны максимума аналитической линии [4, 34 и др.]. Необходимо подчеркнуть, что измерение фона производится здесь вне аналитической линии. Когда уровень непрерывного фона с двух сторон аналитической линии различается (случай наклонного фона), то применяют прием двухточечной (двухсторонней) коррекции фона [129-131].

Кроме того, в случае наблюдения эмиссионного континуума, сильно зависящего от концентрации матричного элемента, можно перейти к другой области спектра, где есть чувствительная линия определяемого элемента, но эффект дрейфа фона проявляется в значительно меньшей степени или вообще не обнаруживается. Например, при наличии подобного влияния алюминия авторы [129] рекомендуют использовать аналитические линии вакуумной ультрафиолетовой об-

ласти спектра, которые не испытывают изменения фона в присутствии алюминия (например, Pb II 168,215; II 142,549; Sn II 147,515; Sn II 140,052; Tl II 132,171 нм).

Рассеянный свет в спектрометре вносит свой вклад в спектральные помехи, изменяя интенсивность фона. Уровень интенсивности рассеянного света зависит от конструкции спектрометра и спектра матрицы пробы [75, 76, 132]. Учет вклада рассеянного света возможен при наблюдении спектральной окрестности аналитической линии (сканирование спектра или регистрация линейными (матричными) полупроводниковыми детекторами с зарядовой связью). Совершенствование конструкций спектрометров и использование в приборах голографических решеток постепенно снижает уровень рассеянного света в современных спектрометрах ИСП-АЭС. Опробованные ранее аппаратные способы учета рассеянного света (например, интерференционная модуляция [132]) развития не получили.

7.2. Наложение спектральных линий

Для аналитических измерений всегда желательно подбирать и использовать линии, свободные от спектрального наложения. Спектр излучения плазмы индуктивно связанного разряда отличается значительно большим количеством возбуждаемых атомных и ионных спектральных линий, чем наблюдается в традиционных для атомно-эмиссионной спектрометрии дуговых и искровых источниках возбуждения спектров. В

рассматриваемом случае ситуация усложняется тем, что спектры матричных элементов (переходные элементы) материалов черной металлургии состоят из значительного числа спектральных линий.

Данная причина, а также неполнота информации о спектральных линиях, возбуждаемых в ИСП, серьезно затрудняют для примесных элементов выбор высокочувствительных аналитических линий, свободных от спектральных наложений. Однако необходимо отметить, что в последние годы ситуация с опубликованием атласов спектров возбуждения в ИСП существенно улучшилась [133-135]. Кроме того, в программное обеспечение практически всех современных приборов ИСП-АЭС включен перечень рекомендуемых для использования аналитических линий с указанием возможных спектральных наложений. Спектр железа в области 250-450 нм был подробно исследован с использованием спектрометра высокого разрешения [136]. В табл. 4 приведены некоторые описанные в литературе примеры наложения спектральных линий, имеющие место при анализе материалов черной металлургии методом ИСП-АЭС. Авторами [140] приведена методика измерения, с помощью которой была составлена таблица спектральных наложений в эмиссионном спектре, возбуждаемом в ИСП, и указаны максимально допустимые содержания Fe и Cr при определении ряда примесей по различным аналитическим линиям.

Таблица 4

Некоторые примеры спектральных наложений на аналитические линии определяемых элементов при анализе материалов и продуктов черной металлургии, отмеченные в литературе. Длины волн приведены по первоисточникам или скорректированы по [137] – (") и [138] – (*).

Аналитическая линия, нм	Мешающие линии, нм	Тип спектрометра	Литература
1	2	3	4
Al 167,081	Fe 167,074"	Liberty 200	33
Al 309,271"	V 309,311" W 309,28 (309,2285")	-	5
Al 396,152"	Ce 396,1386' Mo 396,152" Zr 396,1587'	Поливак Е 1000	5
B 182,641	S 182,626"	Liberty 200	34
B 208,959	Cr 208,916" Mo 208,952"	Liberty 200	34
B 249,678	Cr 249,681"	Liberty 200	34
	Co 249,672" Fe 249,653" Fe 249,699"	Plasmaquant 110	46
	W 249,663"	-	5

Продолжение табл.4

1	2	3	4
B 249,773*	Fe 249,653" Fe 249,699"	-	125
B 249,773	Fe 249,771"	Liberty 200	34
	Co 249,750" Fe 249,782"	Plasmaquant 110	46
Bi 306,772*	Fe 306,724" Fe 306,794"	-	125
Ce 418,660"	Fe 418,704" Nd 418,498"	Optima 3000	139
Co 214,44	Zn 213,856	-	5
Co 228,616"	Cd 228,60 (228,802")	-	5
Co 237,862"	W 237,860'	-	5
Co 238,892"	W 238,880'	-	5
Cr 286,257"	Fe 286,249" Ti 286,231" V 286,238'	Поливак Е 1000	5
Cu 327,396"	Ag 327,441' Ce 327,396' Ti 327,405'	Поливак Е 1000	5
Ga 287,424	Fe 287,417"	Spectro Ciros ^{CCD}	129
Ga 294,364	Fe 294,357"	Spectro Ciros ^{CCD}	129
Ga 403,299	Fe 403,263"	Spectro Ciros ^{CCD}	129
Ga 417,204	Fe 417,206"	Spectro Ciros ^{CCD}	129
Ge 265,118	Hb 265,112 Hf 265,116 Ta 265,122	Spectroflame Modula ICP Spec- trometer	63
Ge 275,459	Nb 275,452 Mo 275,429 Pt 275,492 U 275,513	Spectroflame Modula ICP Spec- trometer	63
Ge 303,906	Th 303,860 U 303,914 V 303,852	Spectroflame Modula ICP Spec- trometer	63
K 766,490	Mg 765,990"	Liberty 200	4
La 379,478"	Fe 379,500" Nd 379,545"	Optima 3000	139
Mn 257,610	Fe 257,574*	Liberty 200	4
Mo 202,032"	Nb 202,933" W 202,013'	-	5
	Al 202,280'	Поливак Е 1000	5
Nb 309,417"	V 309,311"	-	5
Ni 221,647"	W 221,643"	-	5
Ni 231,603"	Al 231,748' Co 231,616'	Поливак Е 1000	5

1	2	3	4
P 177,495	Cu 177,61	Liberty 200	4
P 177,499	Cu 177,482"	Liberty 200	34
	Co 177,46 Cu 177,61 Fe 177,598" Mn 177,57 Mo 177,56 Ni 177,58	Nippon Jarrell-Ash Model ICAP-SOSM	67
P 178,287"	Co 178,296" Cr 178,296" Mn 178,26 Mo 178,34 Ni 178,29	Nippon Jarrell-Ash Model ICAP-SOSM	67
P 185,943"	Al 186,00 Co 185,951" Cr 186,01 Fe 185,974" Mn 185,94 Mo 186,01 Ni 185,94	Nippon Jarrell-Ash Model ICAP-SOSM	67
P 213,618"	Co 213,649" Cr 213,56 Cu 213,598" Fe 213,619* Mo 213,606* Ni 213,533*	Nippon Jarrell-Ash Model ICAP-SOSM	67
	Cu 213,598"	-	132
P 214,914"	Cu 214,897" Fe 214,914" Mo 214,977* Ni 214,780*	Nippon Jarrell-Ash Model ICAP-SOSM	67
P 253,565*	Co 253,596* Fe 253,560* Mn 253,564* Ni 253,597*	Nippon Jarrell-Ash Model ICAP-SOSM	67
Pb 220,351	Ni 220,352"	Spectro Ciros ^{CCD}	129
Pb 283,306	Nb 283,279"	Optima 2000	53
	Nb 283,330"		
Pt 212,861	Ni 212,857"	Spectro Ciros ^{CCD}	129
S 182,034	Co 182,006"	Spectro Ciros ^{CCD}	129
Si 288,158"	Al 288,16 (288,1463')	Поливак Е 1000	5
V 292,402	Cr 292,368'	Liberty 200	33
	Fe 292,399'		
V 309,311"	Al 309,271"	-	5
W 202,998"	V 203,137'	Поливак Е 1000	5

Легче всего подобрать спектральные линии, свободные от спектральных наложений при использовании приборов с хорошим спектральным разрешением. Например, в работе [141], опубликованной еще в 1983 г., было показано, что использование эшелле-спектрометра с разрешением 0,005-0,02 нм вместо традиционного спектрометра с оптической схемой Пашена-Рунге (0,03 нм) позволяет устранить 75-100 % спектральных помех элементов «металлургических матриц» (Fe, Ni, Cr, Mn, Co, Ti, V) на As, Be, Cd, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Te. Применение высоких порядков эшелле-спектрометров позволяет существенно улучшить разрешение приборов и снизить вероятность спектральных помех. Например, в работе [132] отмечается, что только с использованием 115 порядка эшелле-спектрометра при определении фосфора по аналитической линии P I 213,618 нм не наблюдалось непосредственного перекрытия линиями железа.

Поэтому аналитик, занимающийся анализом материалов черной металлургии, очень внимательно должен рассматривать данную характеристику на стадии приобретения приборов ИСП-АЭС, отдавая предпочтение спектрометрам с лучшим разрешением, например, эшелле-спектрометрам [6, 132]. Необходимо отметить, что в последние годы достигнут значительный прогресс в приборостроении для метода ИСП-АЭС [131, 142]. Выпуск приборов с эшелле-оптикой и разделением порядков поперечной дисперсией, малогабаритных матричных полупроводниковых детекторов с зарядовой связью и использование персональных компьютеров в управлении прибором серьезно изменили процедуру получения аналитических сигналов и их обработку. Подобные при-

боры, использующие множество различных порядков дисперсии, резко увеличили количество спектральных линий, которые можно использовать в рутинном анализе, позволили одновременно измерять большое число сигналов от многих аналитических линий различных элементов и окрестного фона.

Однако, в некоторых практических случаях, для устранения спектральных помех требуется очень высокое разрешение спектрометра, не реализуемое на промышленных приборах. Например, исследования, проведенные в работе [143] по изучению спектральных помех двенадцати элементов (Ag, Au, Ca, Cu, Dy, Er, Fe, K, Mg, Ni и Zn) на спектральную линию S 180,734 нм, показали, что уже при разнице длин волн мешающей и аналитической линий меньше 0,0008 нм некоторые спектральные влияния становятся значимыми. Даже использование эшелле-спектрометров не всегда позволяет полностью устранить спектральные наложения линий железа и других матричных элементов анализируемых продуктов черной металлургии на наиболее чувствительные в ИСП линии определяемых элементов, а также исключить значительный фон от матричных элементов (железа, хрома, никеля и т.д.) [6, 132].

При разработке методик анализа конкретных продуктов необходимо тщательно изучать возможные спектральные помехи, пользуясь таблицами спектральных линий, собственными экспериментальными данными и описанными литературными рекомендациями. В табл. 5 представлены рекомендуемые в литературе спектральные линии для анализа состава различных продуктов черной металлургии.

Таблица 5

Аналитические линии, рекомендуемые для определения различных элементов в материалах и продуктах черной металлургии. Длины волн приведены по первоисточникам или уточнены по [137] – ("") и [138] – (*)

Элемент	Аналитическая линия, нм	Анализируемый материал (в скобках указаны содержания компонентов сплавов в % мас.)	Предел обнаружения, млн ⁻¹	Литература
1	2	3	4	5
Ag	I 328,068	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	–	44
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	–	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	–	144
Al	167,02	Сплав Fe-Nd	–	139
	II 167,081"	–	–	129
		Никель, сплавы на основе никеля	0,03	50
	I 308,215"	Хромовые руды, FeCr, FeMn	–	90
	I 309,271"	Сплав Fe-Nd	–	139
	I 394,401"	Минеральное сырье, металлургические шлаки	–	1

Продолжение табл.5

1	2	3	4	5
	I 396,042	Высоколегированные стали	4,5	31
	I 396,152"	Чугун	0,8	104
		Сталь	0,5	104
		Кобальт	–	83
		Сплавы на основе никеля	3,9	52
		Чистое железо, высоколегированные стали	1,0	32
		Ферромолибденовые сплавы	–	42
		Высоколегированные стали	1,0	33
		Горные породы	3,6	4
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	–	144
		–	–	129
		Сплавы на основе хрома	3,9	54
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	–	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	–	144
		Al-Fe материалы	–	47
		Никелевые сплавы	80	96
		Вольфрам	0,010	58
Al	I 396,152"	Сталь	4	17
As	188,979	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	–	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	–	144
		Al-Fe материалы	0,3	47
	I 189,042"	Сталь	2,1	104
		Высоколегированные стали	1,6	31
		Сплавы на основе никеля	1,5	52
		Сплавы на основе никеля	0,9	50
	193,696	Ферромолибденовые сплавы	–	42
	I 193,759"	Высоколегированные стали, чистое железо	7,6	32
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	–	144
		Кобальт	0,5	83
B	182,53	Сплав Fe-Nd	–	139
	I 182,587"	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	–	144
	I 182,641"	Высоколегированные стали	1,7	31
		Железо	1,1	32
		Высоколегированные стали	3,0	34
		Сплавы на основе никеля	0,9	52
		Чистое железо	1,1	32
		Сплавы на основе хрома	1,2	54
	I 208,959"	Сталь	–	64
	I 249,678"	Сталь	–	105
		Слабромагнитные сплавы	–	40
		Никелевые сплавы	30	96
	I 249,773	Al-Fe материалы	0,01	47
Bi	I 223,061"	Чугун	0,8	104
		Высоколегированные стали	2,3	3
		Высоколегированные стали	20	32

Продолжение табл.5

1	2	3	4	5
		Чистое железо	20	32
		Ферромолибденовые сплавы	—	42
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
	I 306,772	Сплавы на основе хрома	15,0	54
C	I 193,090"	Сталь	—	100
Ca	II 315,887"	Сплав Fe-Nd	—	139
	II 317,933"	Хромовые руды, FeCr, FeMn	—	90
		Высоколегированные стали	1,2	31
		Горные породы	3,6	4
		Al-Fe материалы	0,06	47
	393,208	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
	II 393,367"	Сплав Fe-Nd	—	139
		Высоколегированные стали, чистое железо	0,16	32
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
	II 396,847	Никель, сплавы на основе никеля	0,07	50
	I 422,673	Минеральное сырье, металлургические шлаки	—	1
Cd	II 214,438	Никель, сплавы на основе никеля	0,09	50
	I 228,802	Высоколегированные стали	1,3	31
		Сплавы на основе никеля	2,8	52
		Сплавы на основе хрома	0,4	54
Ce	II 413,380"	Сплав Fe-Nd	—	139
	II 413,765	Высоколегированные стали, чистое железо	15	32
		Сплав Fe-Nd	—	139
		Сплавы на основе железа	—	38
	416,66	Сплав Fe-Nd	—	139
	II 446,021"	Сплавы на основе никеля	—	38
	II 456,236"	Сплав Fe-Nd	—	139
	—	Сталь	15	17
Co	II 228,616"	Сплав Fe-Nd	—	139
		Высоколегированные стали, чистое железо	1,2	32
		Высоколегированные стали	1,2	33
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
		Сплавы на основе никеля	9,1	52
		Al-Fe материалы	0,04	47
		Сталь	—	27
Co	II 228,616"	Сплавы на основе хрома	5,8	54
	229,3	Никелевые сплавы	300	96
	II 230,786"	Сплав Fe-Nd	—	139
	II 238,892	Никель, сплавы на основе никеля	0,19	50
		Вольфрам	0,022	58

Продолжение табл.5

1	2	3	4	5
Cr	II 205,552	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
		Сталь	6	98
		Al-Fe материалы	0,04	47
	II 267,716"	Сталь	5	100
		Высоколегированные стали	0,08	31
		Высоколегированные стали	1,2	33
		Никель, сплавы на основе никеля	0,09	50
		Чугун	2,2	104
		Сталь	2,8	104
		Кобальт	0,08	83
		Хромовые руды, Fe-Cr, Fe-Mn	—	90
		Сталь	—	87
		Вольфрам	0,010	58
	II 284,324	Никелевые сплавы	400	96
	298,9	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
	I 357,869	Сталь	—	27
	I 359,348	Железо, сталь	—	13
	—	Сталь	2	17
Cu	I 221,458	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
	I 324,754"	Сплав Fe-Nd	—	139
		Чугун	0,2	104
		Сталь	0,05	104
		Сплавы на основе никеля	0,4	52
		Высоколегированные стали, чистое железо	0,35	32
		Никель, сплавы на основе никеля	0,08	50
		Высоколегированные стали	0,6	33
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Сталь	4	98
		Слабромагнитные сплавы	—	40
		Al-Fe материалы	0,001	47
Cu	I 324,754"	Сплавы на основе хрома	0,6	54
	I 327,396"	Ферромолибденовые сплавы	—	42
		Никелевые сплавы	80	96
		Кобальт	—	83
	—	Сталь	0,3	17
Dy	II 353,170"	Сплав Fe-Nd	—	139
	II 394,470"	Сплав Fe-Nd	—	139
Fe	II 234,349	Сплав Fe-Nd	—	139
	II 238,204	Ферромолибденовые сплавы	—	42
		Горные породы	4,9	4
		Al-Fe материалы	—	47
		Вольфрам	0,015	58
	II 259,940"	Никелевые сплавы	300	96

Продолжение табл.5

1	2	3	4	5
		Хромовые руды, Fe-Cr, Fe-Mn	–	90
		Сплавы на основе никеля	3,0	52
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	–	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	–	144
		Сплав Fe-Nd	–	139
		Минеральное сырье, металлургические шлаки	–	1
		Слабомагнитные сплавы	–	40
		Кобальт	0,6	83
		Сталь	–	87
	II 273,955"	Сплав Fe-Nd	–	139
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	–	144
Ga	II 141,444	–	–	129
	I 294,364	Чистое железо	0,3	81
	I 417,206*	–	–	129
		Al-Fe материалы	0,02	47
Gd	II 342,247	Al-Fe материалы	0,02	47
		Сплав Fe-Nd		139
Ge	II 164,919	–	–	129
	I 265,118"	–	–	129
		Кеки, шлаки	–	63
	I 265,158	Al-Fe материалы	0,04	47
Hf	II 277,336	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	–	144
		Al-Fe материалы	0,08	47
Hf	II 282,022"	Никелевые сплавы	10	96
		Чистое железо	0,1	81
K	I 766,490"	Никель, сплавы на основе никеля	0,07	50
		Al-Fe материалы	0,007	47
	I 769,869	Горные породы	12	4
La	II 333,749	Высоколегированные стали, чистое железо	3,0	32
	II 379,478"	Сплав Fe-Nd	–	139
	II 398,852"	Сплавы на основе железа и никеля	–	38
	II 408,672"	Сплав Fe-Nd	–	139
	—	Сталь	4	17
Mg	II 279,079	Горные породы	1,8	4
	279,518	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	–	144
	II 279,553"	Хромовые руды, Fe-Cr, Fe-Mn	–	90
		Сплав Fe-Nd	–	139
		Чугун	0,2	104
		Никель, сплавы на основе никеля	0,01	50
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	–	144
	II 280,270	Сплавы на основе никеля	0,3	52
		Сплавы на основе хрома	0,2	54
	I 285,213"	Минеральное сырье, металлургические шлаки	–	1
		Высоколегированные стали	0,4	31
		Высоколегированные стали	0,9	32
		Чистое железо	0,9	32

Продолжение табл.5

1	2	3	4	5
Mn	II 257,610"	Хромовые руды, Fe-Cr, Fe-Mn	—	90
		Сталь	8	100
		Высоколегированные стали	0,08	31
		Высоколегированные стали	0,24	32
		Сплавы на основе никеля	0,4	52
		Чистое железо	0,24	32
		Горные породы	0,15	4
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
		Сплав Fe-Nd	—	139
Mn	II 257,610"	Минеральное сырье, металлургические шлаки	—	1
		Сталь	1	98
		Al-Fe материалы	0,01	47
		Сталь	0,4	104
		Никель, сплавы на основе никеля	0,03	50
	II 293,306"	Сталь	—	27
		Никелевые сплавы	3	96
		Высоколегированные стали	1,2	33
	—	Сталь	4	17
Mo	II 202,032"	Никелевые сплавы	2	96
		Сталь	19	100
		Образцы на основе железа	—	68
		Сплавы на основе никеля	0,5	52
		Высоколегированные стали	1,6	33
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
		Сталь	4	98
		Чистое железо	0,1	81
		Al-Fe материалы	0,07	47
		Сплавы на основе хрома	1,7	54
		Сталь	—	27
		Сталь	—	87
	II 281,615	Высоколегированные стали, чистое железо	1,1	32
		Ферромолибденовые сплавы	—	42
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
	I 386,411	Сталь	—	122
Na	I 588,995	Горные породы	2,2	4
	I 589,592	Никель, сплавы на основе никеля	0,05	50
Nb	II 269,707"	Слабромагнитные сплавы	—	40
	II 309,417"	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
	II 313,078"	Магнитные сплавы	—	41
		Никелевые сплавы	20	96
		Вольфрам	0,025	58
		Магнитные сплавы	—	41

Продолжение табл.5

1	2	3	4	5
Nb	II 316,340	Чистое железо	0,1	81
	II 319,110	Высоколегированные стали, чистое железо	16	32
	—	Сталь	20	17
Nd	II 401,225"	Сплав Fe-Nd	—	139
	II 406,109"	Сплав Fe-Nd	—	139
	II 415,608"	Сплавы на основе железа и никеля	—	38
	II 430,357"	Сплав Fe-Nd	—	139
Ni	II 221,647	Al-Fe материалы	0,04	47
	II 231,604*	Сталь	6	100
		Сплав Fe-Nd	—	139
		Чугун	1,0	104
		Сталь	1,1	104
		Кобальт	—	83
		Ферромолибденовые сплавы	—	42
		Высоколегированные стали	2,2	32
		Высоколегированные стали	2,8	33
		Чистое железо	2,2	32
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
		Сталь	4	98
		Сплавы на основе хрома	2,3	54
		Сталь	—	27
		Вольфрам	0,050	58
	I 352,454	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
	—	Сталь	50	17
P	177,495	Горные породы	13	4
	I 177,499	Высоколегированные стали	4,4	34
	—	—	—	129
	178,2	Сталь	4	100
	178,280	Сплавы на основе никеля	2,6	52
		Сплавы на основе хрома	5,4	54
		Вольфрам	45	57
	I 178,287	Высоколегированные стали, чистое железо	5,5	32, 129
		Сталь	11	67
		Высоколегированные стали	1,4	31
P	I 213,618"	Сталь	6,4	16, 67, 129
	—	Вольфрам	18	57
	I 214,914	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
Pb	II 168,215	Никель, сплавы на основе никеля	0,9	50
	—	Высоколегированные стали	1,2	31, 129
	II 220,351"	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
		Горные породы	—	129
	—	Сплавы на основе хрома	3,7	54
	I 283,307"	Сплавы на основе никеля	2,5	52
		—	—	—

Продолжение табл.5

1	2	3	4	5
		Ферромолибденовые сплавы	—	42
		Ni-Nb сплав	—	53
	—	Сталь	10	17
Pr	II 390,843"	Сплав Fe-Nd	—	139
	II 414,314"	Сплавы на основе никеля	—	38
	II 417,942"	Сплавы на основе железа	—	38
	—	Сталь	10	17
Pt	II 177,709	—	—	129
	I, II 214,423	—	—	129
	I 273,396	Сплавы на основе никеля	0,2	52
S	180,669	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
	I 180,734"	Ферромолибденовые сплавы	—	42
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Горные породы	—	129
		Особо чистое железо	0,3	80
	I 182,036"	Никель, сплавы на основе никеля	0,9	50, 129
Sb	I 206,833"	Высоколегированные стали, чистое железо	3	32
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
	I 217,581	Высоколегированные стали	4,3	31
Sb	I 217,581	Ферромолибденовые сплавы	—	42
		Сплавы на основе хрома	30,0	54
Si	212,912	Сталь	0,006	14
	251,000	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
	I 251,611"	Никелевые сплавы	100	96
		Хромовые руды, Fe-Cr, Fe-Mn	—	90
		Сталь	9	100
		Сплав Fe-Nd	—	139
		Сталь	0,4	104
		Высоколегированные стали	9,2	31
		Высоколегированные стали	6,0	32
		Чистое железо	6,0	32
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Слабромагнитные сплавы	—	40
		Al-Fe материалы	0,01	47
		Никель, сплавы на основе никеля	0,3	50
	I 288,158"	Ферромолибденовые сплавы	—	42
		Высоколегированные стали	2,4	33
		Горные породы	4,2	4
		Сталь	4	98
		Минеральное сырье, металлургические шлаки	—	1
Sn	189,945	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144

Продолжение табл.5

1	2	3	4	5
	II 189,989	Высоколегированные стали	0,8	31
		Высоколегированные стали	4,4	32
		Сплавы на основе никеля	1,2	52
		Чистое железо	4,4	32
		Ферромолибденовые сплавы	–	42
		Сплавы на основе хрома	2,0	54
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	–	144
		Чугун	0,8	104
		Сталь	1,0	104
Ta	II 238,706	Вольфрам	0,48	58
	II 240,062"	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	–	144
		Никелевые сплавы	20	96
	II 267,590"	Магнитные сплавы	–	41
Ta	II 268,511"	Магнитные сплавы	–	41
	I, II 301,254	Высоколегированные стали, чистое железо	24	32
Te	I 170,000	-	–	129
	214,281	-	–	129
	214,284	Высоколегированные стали, чистое железо	25	32
Ti	II 323,451	Вольфрам	0,005	58
	II 334,940"	Чугун	0,2	104
		Сталь	0,3	104
		Высоколегированные стали	0,06	31
		Высоколегированные стали	0,17	32
		Высоколегированные стали	0,2	33
		Чистое железо	0,17	32
		Горные породы	0,18	4
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	–	144
		Минеральное сырье, металлургические шлаки	–	1
		Al-Fe материалы	0,0004	47
	334,994	Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	–	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	–	144
	I 337,279"	Сплавы на основе никеля	0,4	52
		Сплавы на основе хрома	0,4	54
		Кобальт	0,06	83
		Хромовые руды, Fe-Cr, Fe-Mn	–	90
	II 338,376	Чистое железо	0,9	81
	II 350,489"	Никелевые сплавы	500	96
V	II 270,094"	Сплав Fe-Nd	–	139
	II 271,568"	Никелевые сплавы	7	96
	II 290,882	Вольфрам	0,013	58
	292,09	Сплав Fe-Nd	–	139
	II 292,402"	Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	–	144
		Al-Fe материалы	0,05	47
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	–	144
		Сталь	1	98
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	–	144

Окончание табл.5

1	2	3	4	5
V	II 292,463" II 292,50 II 309,311 II 310,230" II 311,071"	Высоколегированные стали	0,14	31
		Высоколегированные стали	4,0	33
		Сталь	—	87
		Чистое железо	0,03	81
		Сталь	1	100
		Кобальт	0,06	83
		Сплавы на основе никеля	0,9	52
		Высоколегированные стали, чистое железо	0,45	32
		Сплавы на основе хрома	5,9	54
W	II 207,911" II 220,448 II 224,875	Никелевые сплавы	200	96
		Ферромолибденовые сплавы	—	42
		Высоколегированные стали, чистое железо	12	32
		Высоколегированные стали	0,75	31
		Сталь	—	27
		Сталь	—	87
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
Y	II 371,029"	Al-Fe материалы	0,8	47
		Сплав Fe-Nd	—	139
Zn	206,170 II 206,191" I 213,856	Al-Fe материалы	0,002	47
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
		Сплавы на основе никеля	0,5	52
		Никель, сплавы на основе никеля	0,27	50
		Кобальт	—	83
		Высоколегированные стали	1,2	31
		Высоколегированные стали	5	32
		Чистое железо	5	32
		Ферромолибденовые сплавы	—	42
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Al-Fe материалы	0,03	47
		Сплавы на основе хрома	0,5	54
		Чугун	0,04	104
Zr	II 339,198 II 343,823"	Чистое железо	0,6	81
		Кобальт	0,2	83
Zr	II 343,823"	Высоколегированные стали	0,55	31
		Высоколегированные стали	2	32
		Сплавы на основе никеля	1,6	52
		Чистое железо	2	32
		Сплав никель-хром (57 Ni, 16 Mo, 15 Cr, 5 Fe)	—	144
		Сплав никель-хром (56 Ni, 43 Cr)	—	144
		Сплав никель-медь (66 Ni, 29 Cu)	—	144
		Al-Fe материалы	0,006	47
		—	—	—
		Сталь	20	17

В работах [129, 145] для широкого круга элементов (Al*, As*, B, Bi, Br*, C*, Ga*, Ge*, P*, Pb*, S*, Sb, Se, Si, Sn*, Te, Tl*), определяемых в продуктах черной металлургии, приведены альтернативные высокочувствительные аналитические линии вакуумного ультрафиолетового диапазона, которые, по мнению авторов, не испытывают спектральных наложений со стороны других элементов. В приведенном списке звездочкой отмечены элементы, для спектральных линий которых в диапазоне 125-190 нм достигаются лучшие соотношения сигнал/фон, чем для линий спектрального диапазона выше 190 нм.

Так, например, для определения Р и В авторы работы [129] рекомендуют использовать изученную ими далекую УФ область спектра, где не наблюдается наложения спектральных линий железа, а увеличение непрерывного фона, вызванное высоким содержанием железа, легко учитывается. Некоторые спектральные линии переходных элементов (Fe, Co и Cr) с длиной волны менее 180 нм часто оказываются свободными от спектральных наложений [129]. Пределы обнаружения ряда элементов по спектральным линиям этого диапазона могут быть на 1-2 порядка ниже, чем при использовании обычных аналитических линий (табл. 5). Но отмечены и противоположные факты. Например, использовать линию Al 167,081 нм не рекомендуют при определении алюминия в сталях, поскольку здесь наблюдается прямое спектральное наложение линии железа Fe 167,074 нм [33].

Использование далекого ультрафиолетового спектрального диапазона также полезно при определении высоких концентраций элементов в пробах с помощью малоинтенсивных спектральных линий. Например, когда концентрация определяемого элемента не попадает в линейный диапазон градуировочного графика обычно используемых высокочувствительных аналитических спектральных линий [129].

Основные трудности при использовании спектрального диапазона с длиной волны менее 180 нм связаны с резким ослаблением и полным поглощением спектральных линий определяемых элементов компонентами воздуха (кислород, водяные пары). Для устранения этого влияния спектрометр заполняют инертным газом (азот, гелий, аргон) или вакуумируют [129]. Спектрометры с непрерывно очищаемым постоянным объемом инертного газа дешевле в эксплуатации, но имеют более высокую начальную стоимость. Для вакуумных спектрометров характерна проблема попадания паров углеводородов из масла

постоянно работающего откачивающего насоса, что вызывает осаждение конденсированных частиц на оптической системе спектрометра. Эти недостатки отсутствуют у спектрометров, непрерывно продуваемых инертным газом, что приводит к большим эксплуатационным расходам [129].

Однако, как уже отмечалось выше, даже использование коммерческих спектрометров с высокой разрешающей способностью и расширенным спектральным диапазоном далеко не всегда позволяет в рассматриваемом случае полностью устранить спектральные наложения линий матричных и сопутствующих компонентов на наиболее чувствительные в ИСП линии определяемых элементов. Когда выбор аналитической линии, свободной от спектральных наложений, затруднен или практически невозможен, то в измерениях используют линии, испытывающие спектральные помехи. В этом случае предварительно исследуют некоторый участок спектра в окрестности аналитической линии, чтобы оценить возможность внесения поправок на фон и спектральные наложения, а также применимость различных способов корректировки спектральных помех [64].

Обычно выделяют [75, 76, 142] два основных случая спектральных помех, возникающих в результате наложения атомных, ионных линий или компонент молекулярных полос (структурные спектральные помехи): частичное наложение линий или перекрывание аналитической линии крыльями соседних спектральных линий мешающих элементов и прямое спектральное наложение эмиссионных линий, когда спектральная линия мешающего элемента расположена под аналитической линией.

При частичном наложении мешающей линии на аналитическую происходит изменение формы контура аналитической линии и ее измеряемой интенсивности. В случае, когда изменяется наклон фона (дрейф наклона фона), причиной эффекта чаще всего является наличие расположенной рядом с аналитической линией сильной спектральной линии другого элемента, находящегося в анализируемом растворе в высоких концентрациях, или возбуждаемой в ИСП компоненты молекулярной полосы. В литературе описаны многочисленные спектральные помехи данного типа. Так, например, линия Р 213,618 перекрывается крыльями спектральных линий Cu 213,598 и Mo 213,604 нм [34], на линию Na 588,995 нм накладывается крыло близлежащей линии Ar 588,859 нм [4] и др. В подобных случаях учет спектрального наложения осуществляют как

и при наблюдении наклонного фона, используя способ двухточечной коррекции. Отметим, что измерение спектральной помехи и здесь производится вне аналитической линии. Применение данного способа коррекции возможно только при использовании сканирующих спектрометров или спектрометров с линейными (матричными) полупроводниковыми детекторами

Упомянутые выше приемы коррекции спектральных помех от непрерывного фона и крыльев спектральных линий или компонент молекулярных полос отличаются исключительной простотой. К недостаткам этих методик необходимо отнести ручной выбор длин волн для измерения интенсивности спектрального фона в точке коррекции, а также увеличение погрешности измерения в случае наклонного фона, анализа проб со сложной матрицей, при последовательном измерении интенсивности фона и аналитической линии.

Но очень часто при анализе проб методом ИСП-АЭС наблюдается прямое наложение спектральных линий. В этом случае для устранения спектральных помех используют разнообразные более сложные способы коррекции интенсивности аналитической линии [131]: преобразование координат, дифференцирование, Фурье-преобразование, использование различных корреляций, экспертных систем и нейронных сетей, межэлементную коррекцию, фильтр Кальмана, многокомпонентную спектральную аппроксимацию и др. Наиболее эффективными и часто применяемыми приемами учета спектральных помех при анализе материалов черной металлургии в настоящее время являются способы межэлементной коррекции, многокомпонентной спектральной аппроксимации и фильтр Кальмана.

При использовании способа межэлементной коррекции (МЭК) [131, 142, 146, 147] вклад линии мешающего элемента $I_{\text{меш1}}$ в интенсивность линии определяемого элемента $I_{\text{опред}}$ на длине волны λ_1 учитывается измерением интенсивности линии эмиссии мешающего элемента $I_{\text{меш2}}$ на другой длине волны λ_2 и применении к результатам поправочного коэффициента $k_{\text{МЭК}}$, определенного в предварительных экспериментах:

$$I_{\text{опред}} = I_{\text{измер}} - I_{\text{меш2}} \cdot k_{\text{МЭК}} = I_{\text{измер}} - I_{\text{меш2}} \cdot (I_{\text{меш1}} / I_{\text{меш2}}),$$

где $I_{\text{измер}}$ – измеренная интенсивность аналитической линии без внесения поправки на спектральное наложение. Приведенное выражение может быть записано и использовано также в терминах концентраций элементов. Процедура предварительного определения матрицы поправоч-

ных коэффициентов с использованием соответствующих чистых растворов каждого элемента, спектральные помехи которого необходимо скорректировать, не вызывает больших трудностей. Способ МЭК, в котором внесение поправки производится путем измерения концентрации или интенсивности другой линии мешающего элемента, можно реализовать с использованием всех полихроматических приборов ИСП-АЭС.

Описанный способ коррекции спектральных помех можно использовать при вводе проб в плазму разряда не только в виде аэрозолей растворов. Например, в работе [96] при прямом анализе твердых проб с использованием искровой абляции для компенсации спектральных помех определяли коэффициенты межэлементной коррекции, исходя из анализа водных растворов различных элементов.

Применение способа межэлементной коррекции в процессе анализа реальных проб требует неизменных условий возбуждения спектров и параметров спектрального прибора (разрешение, градуирование прибора по длинам волн, точки измерения фона), как в случае определения коэффициентов $k_{\text{МЭК}}$. Это связано с тем, что соотношение интенсивностей спектральных линий зависит от условий возбуждения спектров, а измерение $k_{\text{МЭК}}$ и внесение межэлементных поправок происходит в совершенно разные, порой весьма отдаленные друг от друга (дни, недели или месяцы) промежутки времени. Кроме того, при использовании способа МЭК необходимо помнить, что в некоторых случаях коэффициенты $k_{\text{МЭК}}$ нелинейно связаны с концентрацией мешающих элементов, а точки учета фона вне аналитической линии требуют тщательного выбора. Несоблюдение последнего условия также может привести к большим погрешностям измерения, вплоть до получения отрицательных результатов определения содержания элементов.

Как уже сказано выше, современные приборы ИСП-АЭС, использующие эшелле-оптику и малогабаритные полупроводниковые детекторы с зарядовой связью, собранные в линейки или плоскостные матрицы, позволяют одновременно с небольшой дискретностью регистрировать спектры в некотором интервале длин волн. Это дает возможность применения более эффективного способа коррекции спектральных помех – многокомпонентной спектральной аппроксимации [53, 142, 146, 148]. В этом способе предварительно создается с помощью модельных растворов математическая модель формы участка спектра в районе аналитической линии, включаю-

щая отдельно экспериментальные индивидуальные спектры чистого определяемого элемента, холостого раствора и мешающих элементов матрицы. Затем при проведении анализа реальных проб с помощью этой модели осуществляют корректировку спектральных помех – вычитание из экспериментально полученного спектра пробы ранее измеренных спектров холостой пробы и матричных элементов. Это позволяет определять индивидуальную эмиссию определяемого элемента в сложных матрицах. Данный способ, по мнению авторов работ [139, 142], практически не зависит от концентрации мешающих элементов и условий возбуждения спектров, обеспечивает лучшие пределы обнаружения и точность анализа, чем способ МЭК. Обязательным условием применения способа многокомпонентной спектральной аппроксимации является использование тех же самых параметров спектрального прибора (разрешение, градуирование по длинам волн), которые применяли предварительно при сборе спектральной информации.

В последние годы появилась серия работ, посвященных учету спектральных помех с помощью эффективного цифрового фильтра Кальмана [131]. Выявление «чистой» интенсивности аналитической линии основано на определении различия между экспериментально полученным спектром пробы и теоретическим спектром, полученным моделированием профиля аналитической линии, при учете спектров образцов сравнения. Обзор возможностей фильтра Кальмана в приложении к матрицам Fe, Ni, Ti и др. приведен в работе [131].

Кроме вышеописанных способов коррекции, для устранения спектральных помех данного типа используют и другие приемы. В некоторых случаях положительного результата можно добиться оптимизацией аппаратных параметров (высота наблюдения плазмы, скорость потоков аргона, потребляемая мощность и др.). Так, например, авторы работы [4] отмечают, что прямое наложение на линию марганца Mn 257,610 нм линии железа Fe 257,574 нм усиливается при увеличении высоты наблюдения. Возрастание уровня фона, вызванное наложением на линию Na 588,995 нм крыла близлежащей линии Ag 588,859 нм, можно снизить, увеличивая высоту зоны наблюдения плазмы.

Всегда полезно провести предварительные исследования по влиянию мешающих компонентов в зависимости от их концентрации. Например, в работе [67] авторы определили критическое соотношение концентраций мешающего и

определяемого элемента, при котором не наблюдается значимого влияния на результаты анализа при измерении по различным спектральным линиям фосфора в сталях (табл. 4), и только линия P I 178,29 нм была рекомендована для измерений. В работе [41] были определены максимально возможные концентрации сопутствующих элементов (Fe, Cr, Mn, Ni, Co, Mo, W, Al, Cu, Ti, V, Zr, Ta, Nb, Sn, Ca, Na и K), не мешающие определению ниобия и тантала в специальных сталях, и установлено, в присутствии каких элементов необходима коррекция фона.

В работе [58] для количественной оценки спектральных помех использовали, подобно способу МЭК, поправочный коэффициент, рассчитываемый следующим образом: $K = (\text{концентрация определяемого элемента, полученная из-за спектрального наложения линии матричного элемента, нг/мл}) : (\text{действующая концентрация мешающего элемента, мкг/мл})$. Авторы рекомендуют выбирать линии с низкой суммой значений поправочного коэффициента от всех мешающих элементов. Скорректированная концентрация определяемого элемента рассчитывается по уравнению

$$C_i' = C_i - \sum K_j C_j,$$

где C_i – измеренная концентрация определяемого элемента; K_j и C_j – поправочный коэффициент и концентрация соответствующего матричного компонента; \sum – знак суммирования. Исследования показали, что результаты, полученные с использованием данного способа, хорошо согласуются с сертифицированными величинами концентраций определяемых элементов и с результатами, полученными при использовании градуировочных образцов с близким матричным составом.

Одним из самых радикальных способов устранения спектральных наложений является разделение компонентов пробы различными химическими или физическими аналитическими методами (раздел 3). Так, например, в работе [125] отмечено, что определение малых количеств бора и висмута в низколегированных и нержавеющей сталях по аналитическим линиям В 228,8 и Bi 306,8 нм возможно только после отделения основы из-за спектральных наложений линий железа на линии определяемых элементов. Отделение следов большой группы элементов от матрицы никеля (Ti, Zr, Mo, Sn, Hf, Cu, As, Sb, Pb и Bi – экстракцией, Fe, Cu, Zn, Ga, Mo, Cd, In и Sn – ионным обменом) позволяет определять их без спектральных помех на уровне менее 1 млн^{-1} [149].

В работе [140] описана методика измерения, с помощью которой была составлена таблица спектральных наложений в эмиссионном спектре, возбуждаемом в ИСП, в которой указаны максимально допустимые содержания Fe, Cr и Cu при использовании некоторых линий элементов.

7.3. Наложение компонент молекулярных полос

Как уже сказано выше, помимо изменения непрерывного фона и наложения спектральных линий сопутствующих элементов и аргона, причиной спектральных помех в методе ИСП-АЭС может быть наложение компонент молекулярных полос. Например, исследования, проведенные в работе [34], показали, что структурный фон от компонент полосы OH не вызывает проблем при определении титана по линии Ti 334,941 нм, в то время как при использовании аналитических линий Nb 309,418 и Al 308,215 нм этим влиянием пренебречь нельзя [4]. В работе [132] отмечено, что в случае проникновения воздуха в факел индуктивно связанной плазмы наблюдается наложение полосы NO на линию P 213,618 нм.

Положение осложняется тем, что молекулярные полосы имеют множество компонент, распределенных в большом спектральном интервале. Например, при исследовании спектра полосы OH в ИСП с помощью спектрометра высокого разрешения в области 250-450 нм было выявлено 418 ее компонент [136].

В первую очередь, как и в случае наложения спектральных линий сопутствующих элементов, рекомендуются использовать аналитические линии, свободные от спектральных наложений компонент молекулярных полос. Наличие компонент молекулярных полос в спектре ИСП учитывается в современных атласах спектральных линий и программном обеспечении приборов ИСП-АЭС. В случае невозможности применения такого приема рекомендуется использовать способы двухточечной коррекции фона (если возможно), многокомпонентную спектральную аппроксимацию и фильтр Кальмана.

Снижения помех при наложении компонент молекулярных полос можно добиться также изменением операционных параметров. Например, в работе [4] отмечено, что спектральная помеха на линии Fe 238,204 нм от компоненты молекулярной полосы NO может быть уменьшена снижением высоты зоны наблюдения плазмы или увеличением скорости аксиального потока аргона. Как правило, спектральные помехи от молекулярных полос существенно снижаются с повышением «жесткости» плазмы.

8. Градуирование

Метод ИСП-АЭС является относительным (сравнительным), то есть требует предварительного точного градуирования прибора: получение с помощью образцов сравнения или стандартных образцов состава функциональных зависимостей аналитических сигналов (амплитуда интенсивности аналитической спектральной линии в максимуме пика или площадь под пиком, соотношение интенсивностей аналитической линии и линии сравнения, суммарная интенсивность многих спектральных линий одного элемента) определяемых элементов от их концентрации. Поэтому градуирование является очень важным этапом аналитической процедуры, от которого в значительной степени зависит правильность результатов анализа. Неизбежные долговременные дрейфы измерительной системы прибора требуют периодического контроля градуирования и, при необходимости, проведения своевременного переградуирования прибора.

Градуировочные графики в методе ИСП-АЭС обычно линейны в интервале от 4 до 6 порядков концентрации определяемого элемента (линейный динамический диапазон) [75, 76, 142]. Это проявляется и при анализе объектов черной металлургии [17]. Как правило, при аксиальном способе наблюдения плазмы достигается меньший линейный диапазон градуировочной зависимости, чем при радиальном способе наблюдения [62]. В ИСП нелинейность градуировочных графиков обычно наблюдается только при высоких концентрациях определяемого элемента, что обусловлено самопоглощением спектральных линий [142]. Это обстоятельство серьезно упрощает операцию получения градуировочного графика, так как, зачастую, можно использовать минимальное число точек градуирования. Например, в случае анализа растворов проб можно измерять лишь раствор холостой пробы и один-два стандартных раствора. Следовательно, сокращается время на проведение градуирования и уменьшается расход образцов сравнения. Кроме того, большой линейный динамический диапазон градуировочных графиков позволяет использовать меньшую степень разбавления образца.

Ввод проб в ИСП в виде суспензий [90], с помощью искровой [26, 96-98, 100, 101], дуговой [89] или лазерной абляции [104-107] требует максимального подобия анализируемых проб и градуировочных образцов по химическому и структурному составу. В этом случае наиболее приемлемы для градуирования аттестованные стандартные образцы состава изучаемых продуктов.

Например, стандартные образцы состава применяют для градуирования при использовании искровой абляции низко- и высоколегированных сталей [26, 98, 100], высокотемпературных сплавов на основе никеля [96] и других металлических образцов [97, 101]. По данным [100] одни градуировочные зависимости для С, Cr, Mn, Mo, Ni, P, Si и V можно использовать при анализе высоко- и низколегированных сталей. В работе [96], опираясь на линейность градуировочных графиков, количественное определение осуществляли способом относительных концентраций [89], применяя чистый никель как нулевой стандарт и стандартные образцы сплавов никеля с максимальным содержанием измеряемых элементов.

Стандартные образцы состава используют при лазерной абляции сталей для построения градуировочных графиков, исследования их диапазонов линейности, проверки правильности методики анализа [105, 107].

При использовании приемов химического отделения матрицы пробы, электротермического испарения проб или генерации гидридов и других летучих соединений примесных элементов, получаемых способом реакционной газовой экстракции, обычно применяют для градуирования чистые растворы индивидуальных определяемых элементов. Например, при выделении бора пиролизом из сталей и кремнийсодержащих сплавов для построения градуировочных графиков используют два раствора, содержащих только бор [84]. При одновременном определении гидридообразующих элементов (As, Bi, Sb и Sn) в низколегированных сталях градуировочные графики получали по растворам, содержащим только смесь определяемых элементов [111].

В случае введения в ИСП аэрозолей анализируемых растворов градуирование может проводиться различными способами [6].

В первую очередь здесь можно использовать для градуирования растворы, идентичные пробам стандартных образцов состава, если они имеются у аналитика. В этом случае адекватность химических операций подготовки проб и образцов сравнения позволяет получать очень хорошую точность результатов определений. Однако при этом неизбежен быстрый расход достаточно дорогих аттестованных образцов. Поэтому растворы стандартных образцов состава чаще всего используют в качестве контрольных образцов для проверки точности и воспроизводимости методик анализа [1, 2, 18, 26, 28, 37, 48, 62, 68, 118, 123, 150 и др.]. Обычно отмечается, что при правильно построенных процедурах пробоподготовки

и градуирования результаты анализа стандартных образцов состава совпадают с аттестованными значениями, а градуировочные графики, полученные с использованием синтетических растворов и растворов набора аттестованных стандартных образцов, совпадают для всех рассматриваемых элементов.

Несовпадение результатов анализа стандартных образцов состава с сертифицированными значениями, выявленное на стадии подготовки методики анализа, позволяет обнаружить ее недостатки. Например, в работе [111] проверку методики определения As, Bi, Sb и Sn в сталях с использованием техники гидридов осуществляли анализом стандартных образцов состава. В большинстве случаев авторы получили хорошее совпадение с сертифицированными значениями. Расхождение некоторых результатов по As объяснено наличием систематических погрешностей при генерации гидрида мышьяка.

Гораздо чаще в методе ИСП-АЭС используют приготовление растворов синтетических образцов сравнения, в той или иной мере моделирующих полный химический состав анализируемых проб. Как уже сказано выше, при анализе материалов черной металлургии методом ИСП-АЭС обычные концентрации анализируемого раствора по матричным компонентам пробы составляют $C_{\text{mat}} = 1-20$ мг/мл. Кроме того, данные растворы часто содержат высокие концентрации реактивов, используемых для вскрытия проб (табл. 1). В этом случае, как уже сказано выше, возможно проявление различных матричных помех как при введении пробы в плазму разряда, так и при испарении аэрозоля, атомизации элементов, ионизации атомов и возбуждении спектров эмиссии. Поэтому чаще всего применяют синтетические многоэлементные образцы сравнения, учитывающие полный матричный катионный состав и кислотность растворов анализируемых проб [15, 27, 30-34, 38, 42, 47, 50-52, 58, 62, 67, 139, 144, 151]. Например, при определении бора в сталях использовали микроволновое вскрытие проб и градуирование по растворам, имеющим матричный состав, идентичный анализируемым пробам [15]. Подобный способ градуирования для определения бора в сталях использован и в работе [67]. При нахождении содержания редкоземельных элементов в сплавах на основе железа градуировочные растворы готовили из головных растворов чистых элементов, составляющих сплав, и вводили винную кислоту, используемую при вскрытии проб [38].

Если в градуировочных растворах трудно смо-

делировать матричный состав анализируемых проб, то в этом случае можно использовать метод добавок (например, при определении основного и примесного состава сплавов на основе железа [150]).

В некоторых случаях не требуется точного соответствия основного состава по матричным элементам между анализируемыми пробами и градуировочными растворами. Например, присутствие железа и никеля в растворах в концентрации 10 мг/мл вызывает некоторое параллельное смещение градуировочных графиков определяемых элементов [118]. Но при концентрации никеля 1 мг/мл сдвиг графиков существенно уменьшается и расхождения результатов анализа, найденных по этим графикам и графикам, полученным с использованием азотнокислых растворов сравнения без добавки никеля, не превышают 5-10 % отн. Присутствие 1 мг/мл железа в растворах не влияло на результаты определения примесей Cr, Cu, Mn и Ni, концентрация которых в сталях была от 10^{-2} до 3 % мас. [118].

В работе [17] при анализе низко- и высоколегированных сталей использовали в качестве градуировочных образцов растворы железа, в которые были введены определяемые элементы. Для анализа сплавов на основе железа в работе [150] применяли градуировочные образцы, содержащие основные компоненты сплава и определяемый элемент. При анализе титановых сплавов градуирование выполняли с помощью растворов, содержащих соли определяемых металлов и 1 % H_3BO_3 , которая использовалась при пробоподготовке [55].

Когда суммарная концентрация солей в растворах составляет менее 0,1 мг/мл, в качестве градуировочных растворов можно пользоваться, по мнению авторов работы [119], чистыми стандартными растворами индивидуальных элементов, но соблюдая равное содержание кислот и других реагентов для ликвидации различия в физико-химических свойствах этих растворов и предотвращения существенных систематических погрешностей. Наиболее удобно применять этот прием при определении лишь одного/двух элементов. Например, в работе [46] при определении бора использовали одноэлементные градуировочные растворы данного элемента.

Выполненные в работе [151] исследования показали, что при проведении аналитических измерений спустя один час после проведения градуирования (это соответствует реальным аналитическим процедурам) максимальное значение флуктуации интенсивности линий составля-

ет 1,7 %. Измерения, проведенные спустя несколько дней, показали увеличение флуктуации сигнала до 15 %. Авторы [40, 46, 151] отмечают, что такая флуктуация сигнала от начальной градуировочной характеристики иногда наблюдается и в течение одного рабочего дня. По данным [103], долговременный дрейф приборов может достигать 40 %. Это требует проведения достаточно частой рекалибровки с использованием градуировочных растворов.

Снижение погрешностей дрейфа обычно достигают применением метода внутреннего и внешнего стандарта [103], а также дополнительно использованием в качестве аналитического сигнала суммы интенсивностей нескольких аналитических линий каждого элемента [151]. В качестве процедуры внешней стандартизации используют частую рекалибровку, например (при необходимости), после каждого второго образца [103]. Прием использования суммы интенсивностей группы спектральных линий наиболее применим в случае эшелле-спектрометров и полупроводниковых детекторов с зарядовой связью (CCD или CID), что позволяет одновременно измерять интенсивность большого числа аналитических линий определяемых элементов и внутреннего стандарта. Достижимая относительная погрешность определений в этом случае составляет менее 0,01 даже при экстремальных флуктуациях интенсивности [151].

9. Использование внутреннего стандарта

Применение способа внутреннего стандарта (элемента сравнения), когда измеряется соотношение интенсивностей аналитической линии и линии матричного элемента, или элемента, введенного в пробы и образцы для градуирования в одинаковых концентрациях, традиционно используется в методе атомно-эмиссионной спектроскопии. Этот прием позволяет существенно повысить сходимость, воспроизводимость и точность результатов анализа. Поэтому данный прием широко используется и при анализе материалов черной металлургии.

Добавление элемента внутреннего стандарта на первой стадии пробоподготовки компенсирует такие методологические ошибки, как потеря аналита во время энергичного кипения раствора пробы и непосредственно в процессе растворения. По мнению авторов работы [47], если в дальнейшем ходе анализа отношение интенсивностей спектральных линий аналита и элемента внутреннего стандарта (был введен Mg) нормировать по массе элемента внутреннего стандар-

та, введенного в пробу, то возможно даже использование некалиброванных посуды и пипеток при отборе раствора пробы. С использованием такого приема при определении 22-26 % мас. алюминия и 74-78 % мас. железа в сплавах Fe-Al были достигнуты погрешности определения 0,24 % мас. и 0,32 % мас., соответственно.

Использование внутренних стандартов устраняет влияние состава растворов на эффективность их распыления и поступления в плазму разряда, поскольку подобные влияния в равной степени должны сказываться на интенсивности линий всех элементов, находящихся в растворе [119, 152]. Измерение относительной интенсивности спектральных линий существенно снижает погрешности, связанные с термохимическими процессами в плазме разряда и условиями возбуждения спектральных линий (изменение расхода газа и вкладываемой в ИСП мощности, положение зоны фотометрирования и др.) [152].

В простейшем варианте в качестве внутреннего стандарта применяют матричный элемент пробы, содержание которого практически одинаково в пробах, градуировочных образцах и мало варьирует в них. Этот прием можно легко осуществить, не добавляя никаких дополнительных элементов в пробы и образцы для градуирования. Например, при анализе низколегированных сталей, вводимых в ИСП в виде аэрозолей растворов, в качестве элемента сравнения используют железо как матричный компонент пробы [150].

При использовании искровой и лазерной абляции для прямого анализа твердых проб такой прием является вообще единственно возможным. Например, при искровой абляции никелевых сплавов измеряли отношение интенсивностей спектральных линий определяемых элементов к линии никеля и достигли для разных элементов значений $OSO = 0,002-0,012$ [96]. При анализе металлов относительное стандартное отклонение воспроизводимости результатов определений больших образцов составило 0,01-0,02 для измерений абсолютных интенсивностей и 0,005-0,015 с использованием внутреннего стандарта [97]. При анализе малых образцов эти величины составили 0,01-0,03 и 0,005-0,02 соответственно.

В работе [100] авторы отмечают, что применение элемента внутреннего стандарта дает возможность не только уменьшать значение OSO , а также корректировать дрейф интенсивности, который возможен при изменении межэлектродного промежутка в случае использования способа искровой абляции.

Однако при использовании матричного эле-

мента в качестве внутреннего стандарта зачастую не выполняется желательное подобие их физико-химических свойств. Например, в работе [118] отмечено, что, при определении различных примесей в никеле применение его линий в качестве внутреннего стандарта не способствовало улучшению сходимости результатов определений.

Поэтому наиболее часто при анализе методом ИСП-АЭС растворенных проб металлургического происхождения внутренний стандарт вводят дополнительно во все пробы и градуировочные растворы. В общем случае добавляемый в качестве внутреннего стандарта элемент должен удовлетворять следующим требованиям:

- отсутствие его в пробах и градуировочных растворах в измеряемых количествах;
- малолинейчатый спектр;
- одинаковая вводимая концентрация в пробах и растворах для градуирования;
- устойчивость в растворах;
- близость физических (особенно – первого потенциала ионизации атомов) и химических свойств с определяемыми элементами.

При измерениях относительной интенсивности спектральных линий нужно использовать линию внутреннего стандарта, не склонную к самообращению, принадлежащую одинаковому физическому состоянию (атомному или ионному) с линией определяемого элемента и имеющей близкий потенциал возбуждения. Обычно применяемые концентрации внутреннего стандарта должны составлять 1-10 мкг/мл при аксиальном и радиальном способах обзора плазмы [153].

В работе [152] изучена возможность использования при анализе сталей в качестве внутреннего стандарта Al, As, Se, Co и Y (атомные и ионные линии), свойства которых в ИСП достаточно различны. Авторы приходят к заключению, что выбор элемента внутреннего стандарта зависит от свойств определяемых элементов, которые можно разделить на 2-3 группы для применения с разными элементами сравнения. В случае необходимости выполнения многоэлементного анализа и применения только одного внутреннего стандарта наиболее подходящим является Y. Остальные изученные элементы сравнения по своей пригодности авторы расположили в последовательности Co, As, Se и Al [152].

При определении B, Cu, Fe, Si в слабромагнитных сплавах на основе Fe изучено применение Cd и Li в качестве внутреннего стандарта [103]. Лучшие результаты, позволяющие резко снизить погрешность дрейфа, были получены с кадмием.

При определении Si, Mg, Fe, Mn, Ti, Al и Ca в

горных породах авторы работы [2] использовали в качестве элемента внутреннего стандарта скандий (Sc II 255,24 нм), мотивируя это тем, что он имеет малолинейчатый спектр, не присутствует в значительных количествах в геологических пробах, а его поведение в плазме разряда аналогично определяемым элементам. При анализе ферромолибденовых сплавов в качестве внутреннего стандарта используют иттрий [42]. Данный элемент обладает в качестве элемента сравнения теми же достоинствами, что и скандий в предыдущем случае. Для повышения воспроизводимости определения больших содержаний Cr, Mo, W, V, Co, Al, Ni, Mn в сталях и сплавах используют в качестве элемента внутреннего стандарта Ru. Авторы отмечают, что при содержании определяемых элементов на уровне 1-2 % мас. Относительное стандартное отклонение результатов их

определения составила 0,02 в методике без внутреннего стандарта и 0,005 с использованием элемента сравнения [37].

В работе [151] при анализе пермаллоя в качестве элемента внутреннего стандарта использовали индий и были подобраны его четыре аналитические линии. Авторы измеряли суммарную интенсивность группы линий определяемых элементов и соотносили ее с интенсивностью одной из линий индия, дающей минимальную относительную систематическую погрешность. Такой способ позволяет достигать высокой точности анализа.

В табл. 6 приведены элементы, наиболее часто используемые в качестве внутреннего стандарта при анализе объектов черной металлургии методом ИСП-АЭС.

Таблица 6

Примеры применения внутреннего стандарта при анализе материалов и продуктов черной металлургии методом ИСП-АЭС

Анализируемый объект	Определяемые элементы	Внутренний стандарт и его спектральная линия, нм	Литература
Минеральное сырье	Si, Mg, Fe, Mn, Ti, Al, Ca	Sc II 255,24	2
Сплавы	V, Nb, Zr, W, Mo	Ni 305,01	119
Ферромолибденовые сплавы	Mo, Sn, W, Cu, Pb, S, Fe, Si, Ni, Sb, Bi, Al, Zn, As	Y 371,030	42
Низколегированные стали	Al, Cu, Bi, Mn, Cr, Si, Co, Ca, Ni, Pb, Zn, Mo, Te	Fe	30
Латунное покрытие стали	Zn Cu	Pb Al	154
Ni-Nb сплав	Pb	Sc	53
Сталь	Mn II 257,610 Mo II 202,030	Fe II 259,940	98*
Чистое железо	Ga, Hf, Mo, Nb, Ti, V, Zr	Zn	81
Сплав пермаллой	Ni, Fe, Mo, Cu, Mn	In	151
Al-Fe материалы	Al, Fe	Mg 280,270	47
Сплавы слабомагнитные на основе Fe	Fe, B, Si, Cu	Li, Cd	103
Сталь	Cr, Mn, Mo, Ni, Si, V	Fe 238,2	100

Примечание: (*) - использовали метод искровой абляции

10. Аналитические характеристики

В табл. 5 приведены примеры пределов обнаружения (наименьшие концентрации, которые можно надежно идентифицировать на уровне фонового сигнала) различных элементов при анализе растворов реальных проб сырья и продуктов металлургического производства с использованием разных спектральных линий. В основном они составляют $n \cdot (0,1 - 1,0) \text{ млн}^{-1}$. Пределы обнаружения элементов в методе ИСП-АЭС обычно оцени-

вают [41, 89] следующим образом:

$$ПО = (2-3) \text{OCO}_{\text{фон}} \text{ ВЕС},$$

где $\text{OCO}_{\text{фон}}$ – относительное стандартное отклонение интенсивности фона, ВЕС – концентрация элемента, дающая аналитический сигнал, эквивалентный фону (Background Equivalent Concentration). Данную концентрацию находят для аналитического сигнала, равного удвоенной величине интенсивности непрерывного фона под

аналитической линией.

При использовании техники генерации гидридов, устраняющей ограничения, присущие вводу проб с использованием распылителей, достигаются гораздо более низкие пределы обнаружения (табл. 3). Пределы обнаружения, получаемые с использованием лазерной и искровой абляции металлических проб, приведены в соответствующих разделах 3.3.1 и 3.3.2.

Метод ИСП-АЭС обладает хорошей воспроизводимостью, что подтверждается многочислен-

ными опубликованными практическими работами ([76] и табл. 7). Рутинный анализ примесного состава анализируемых металлургических объектов обычно выполняется с ОСО = 0,01-0,05, что вполне удовлетворяет большинству технических требований. При этом, зачастую, на современных приборах, имеющих высокую стабильность системы распыления проб и высокочастотного генератора, достижение таких ОСО не требует применения внутреннего стандарта (например, [32, 52]).

Таблица 7

Примеры достигаемых значений воспроизводимости результатов определения состава металлургических продуктов методом ИСП-АЭС

Определяемые элементы	Вид анализируемой пробы	Воспроизводимость результатов определения	Литература
P	Марганцевые руды	ОСО = 0,02-0,08	10
25 примесных элементов	Чистое Fe	ОСО = 0,03-0,09	32
P	Сталь	ОСО ≤ 0,05	67
B	Сталь	ОСО ≤ 0,011	15
Mo	Сталь	ОСО = 0,033	122
24 элемента	Стали	При C до 0,05 % мас, ОСО J 0,05; при C до 0,005 % мас, ОСО < 0,30-0,40	117, 127
Примесные элементы	Стали	ОСО = 0,1	22
Al, As, C, Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Sn, Ti, V	Низколегированная сталь	0,0008-0,0065 % мас,	29
12 легирующих элементов	38 видов низко-легированной стали	0,0008-0,0065 % мас,	155
Ca, Mg, Ti, Al, Zr, B	Специальные стали	ОСО ≤ 0,015	36
Примесные элементы	Стали и сплавы	ОСО = 0,01-0,07	24
Основные компоненты	Стали и сплавы	ОСО = 0,01-0,03	24
Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, S, Si, V	Сплавы Fe	ОСО < 0,01	99
18 примесных элементов	Сплавы Ni	ОСО = 0,03-0,09	52
Mo	Ферромолибден	ОСО = 0,0009	42
Примесные элементы	Различные металлургические продукты	ОСО < 0,01	118
Основные компоненты	Шлак	ОСО = 0,004-0,016	62
Примеси	Шлак	ОСО ≤ 0,05	62

При определении элементов вблизи пределов обнаружения ОСО результатов измерений естественно увеличиваются (табл. 7 и [75, 76]), иногда даже значительно. Например, при определении элементов, содержащихся в следовых количествах в железных рудах, погрешность определения ухудшается из-за большого соотношения

интенсивности фона к интенсивности спектральных линий определяемых элементов [7]. В этом случае, по мнению авторов [7], для получения точных результатов определения некоторых элементов необходима их корректировка по содержанию железа в образцах.

Согласно [156], обычно метод ИСП-АЭС гаран-

тирует погрешность определения содержания основных компонентов изучаемых объектов на уровне 0,03, причем в действительности такая погрешность близка к 0,01. Такие показатели вполне удовлетворительны также для многих практических задач. Отмечается, что погрешность определения содержания основных компонентов в методе ИСП-АЭС (впрочем, как и во многих других методах аналитической химии) может достаточно сильно зависеть от способа растворения пробы [156].

Улучшение воспроизводимости и точности результатов анализа может быть достигнуто в общем случае за счет [151]:

- совершенствования измерительной аппаратуры;
- оптимизации операционных параметров измерений;
- оптимизации процедуры градуирования;
- применения внутренней и внешней стандартизации измерений;
- использования коррекции по холостой пробе;
- применения коррекции фона и учет возможных спектральных помех;
- многократных измерений с оптимальным временем интегрирования;
- использования многолинейчатой калибровки.

Точность результатов анализа, выполненных методом ИСП-АЭС, определяется воспроизводимостью измерений, методикой пробоприготовления, процедурой градуирования, учитывающей систематические матричные влияния, и возможными случайными помехами. В большинстве практических случаев процедуры правильного приготовления проб и градуирования в методе ИСП-АЭС можно достаточно просто оптимизировать. Случайные помехи не слишком велики и могут быть надежно учтены с помощью внутренней и внешней стандартизации. При выполнении этих условий точность результатов ограничивается, в основном, воспроизводимостью измерений.

Для проверки правильности разработанных методик анализа аналитики традиционно используют стандартные образцы состава, достаточно широко выпускаемые для материалов и продуктов черной металлургии, способы варьирования навески, добавок и «введено-найденно», аттестованные методики с использованием других аналитических методов. Перечень аттестованных к 2002 г. в РФ методик анализа объектов черной металлургии с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой приведен в табл. 8.

Результаты, полученные при определении основных компонентов в сплавах на основе железа с применением процедур внутренней и внешней стандартизации, учитывающих кратко- и долгосрочный дрейф, хорошо согласуются с результатами химического анализа [7, 103]. Обычно различие между результатами классического химического анализа (титриметрия) и результатами анализа методом ИСП-АЭС не превышает 3 % отн. [156].

Перед аналитиками часто возникают проблемы определения типа неизвестного сплава для проведения его точного количественного анализа. Такие работы можно выполнять с использованием методов атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Но для автоматической разбивки сплавов необходимы специальные программы. Подобные работы ведутся несколькими группами исследователей. К настоящему времени разработаны оригинальные алгоритмы, позволяющие, например, оценивать содержание основных компонентов в стали с ОСО первого теста на уровне 0,25 [157]. Полученные при такой оценке концентрации элементов можно использовать для выбора аналитической методики последующего количественного анализа и для достаточно точной идентификации вида образца (100 %) после количественного анализа (ОСО = 0,05).

1.1. Сравнение с другими аналитическими методами

В литературе неоднократно сравнивали возможности метода ИСП-АЭС с другими аналитическими методами, в первую очередь с атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС), рентгенофлуоресцентной спектроскопией (РФС), атомно-эмиссионной спектроскопией с другими источниками возбуждения и пр. [76, 89, 158-160]. Проводились подобные сравнения и в отношении анализа различных объектов черной металлургии.

Например, при анализе шлаков производства феррохрома методами ИСП-АЭС и рентгенофлуоресцентной спектроскопии было установлено, что ОСО результатов РФА примерно в два раза ниже, чем у ИСП-АЭС, но оба метода пригодны для массового анализа шлаков [61]. Кроме того, поскольку в ИСП-АЭС для анализа используют растворы проб, то это позволяет использовать образцы, не пригодные для прямого измерения на оптических (с искровым возбуждением спектра) и рентгеновских квантометрах: стружка, образцы с трещинами и др. [37].

Таблица 8

Аттестованные к 2002 г. в РФ методики определения элементов в объектах черной металлургии с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Предприятие, спектральный прибор	№ НДП	Объект анализа	Элемент и диапазон его определяемых концентраций, % мас.
ОАО «Оскольский электро-металлургический комбинат», Плазмаскан 700	MX 18–99	Сталь	Pb (0,0001–0,01), Sn (0,0003–0,01) Sb (0,0005–0,01), As (0,0005–0,01)
	MX 19–99	Металлизированные окатыши	Pb (0,0001–0,001), Sn (0,0005–0,001) Sb (0,0005–0,001), As (0,0005–0,001)
	MX 400–01	Сталь	Te (0,0025–0,010)
ОАО «МЕЧЕЛ», ARL 3410	MX 57–00	Стали углеродистые и легированные, сплавы на никелевой основе	Al (0,005–2,0)
	MX 59–00	Стали и сплавы на никелевой основе	Co (0,0005–0,10)
	MX 61–00	Стали углеродистые и легированные, чугуны, сплавы на никелевой и кобальтовой основе	Si (0,015–4,0)
	MX 123–00	Стали и сплавы на никелевой основе, чугуны	P (0,005–0,30)
	MX 216–00	Стали, чугуны и сплавы на никелевой основе	Ce (0,0005–0,1), P (0,0025–0,1)
ОАО «МЕЧЕЛ», ARL 3410	MX 218–00	Стали легированные	B (0,1–5,0)
	MX 321–01	Стали и сплавы на никелевой основе	B (0,001–0,0010)
	MX 335–01	Стали углеродистые, легированные и сплавы	Al (0,005–10,0), V (0,005–4,0), W (0,01–20,0), Fe (0,05–17,0), Co (0,01–20,0), Mn (0,005–20,0), Cu (0,005–5,0), Mo (0,005–10,0), Ni (0,01–40,0), Nb (0,01–10,0), Ti (0,005–5,0), Cr (0,01–38,0), Bi (0,02–0,50)
	MX 452–02	Стали углеродистые, легированные и сплавы	Bi (0,001–0,05), As (0,001–0,05), Sn (0,001–0,05), Sb (0,001–0,05)
	MX 453–02	Стали углеродистые, легированные и сплавы	Bi (0,00005–0,0010), As (0,00005–0,010), Sb (0,00005–0,010)
ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат», CAP 9000	MX 305–01	Оксид железа (III)	Na (0,005–0,030), K (0,005–0,015), Mg (0,002–0,030), Ca (0,005–0,030), Cr (0,010–0,030), Ni (0,010–0,030), Mn (0,20–0,50), Cu (0,005–0,020), Al (0,010–0,060), Si (0,010–0,060)

Пределы обнаружения легирующих элементов в методе ИСП-АЭС, как правило, ниже, чем для метода пламенной ААС [89, 155]. Исследования, проведенные в работе [22] при определении следовых элементов в сталях, показали, что в некоторых случаях более низкие пределы обнаружения обеспечиваются методом ААС, но для измерения содержания таких примесей, как As, Bi, Sb, Se, Sn и Te, метод ИСП-АЭС имеет большие преимущества. При анализе растворов концент-

ратов руд и металлургического производства методами пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и ИСП-АЭС без предварительного концентрирования были получены пределы обнаружения для As 1,0 и 0,5 мкг/мл, для Se 0,5 и 0,2 мкг/мл соответственно [161]. Авторы [37] приходят к заключению, что метод ИСП-АЭС по сравнению с пламенным атомно-абсорбционным методом позволяет снизить предел обнаружения трудновозбудимых элементов. Преимуществами

являются также возможность одновременного определения многих элементов и незначительный матричный эффект [37, 89], большой динамический диапазон градуировочных графиков [89]. Современные приборы пламенной атомной абсорбции обеспечивают меньшую погрешность воспроизводимости, чем спектрометры ИСП-АЭС, имеют более низкую стоимость и дешевле в эксплуатации.

Сравнение методов атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией и ИСП-АЭС показало, что значения ОСО при определении следовых элементов в высокочистом железе составляли 0,07-0,10 и 0,08-0,15 соответственно [12].

Результаты определения примесей Co, Cu и Fe в образцах чистого никеля, полученные с использованием ИСП и нитратных растворов сравнения, содержащих 10 мг/мл никеля, не отличаются статистически значимо от результатов прямого спектрального анализа в глобульной дуге [118].

12. Заключение

Проведенный обзор литературы показывает, что метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой достаточно широко применяется уже в течение свыше двадцати лет для анализа сырья, готовой продукции и отходов производства черной металлургии. Чаще всего количественное определение осуществляется из растворов, что требует тщательной обработки операции разложения твердых проб, но существенно упрощает процесс градуирования. Развивается и направление прямого анализа металлических проб с использованием лазерной и искровой абляции, значительно ускоряющих скорость проведения анализа, но требующих приобретения дополнительной аппаратуры и применения образцов сравнения, адекватных по форме, составу и структуре анализируемым пробам. Ряд элементов может быть определен с использованием техники гидридов, но для рассматриваемых материалов этот способ не нашел пока широкого применения. Как и в других методах атомной спектроскопии здесь традиционно используются приемы отделения и концентрирования элементов с целью снижения спектральных помех и достигаемых пределов обнаружения.

Операционные параметры измерений в боль-

шой мере оптимизированы фирмами-производителями приборов. Для улучшения условий анализа аналитик может изменять в некоторых пределах скорость подачи пробы, поток пробоподающего аэрозоля и вкладываемую в разряд высокочастотную мощность, ориентируясь на основной показатель – «жесткость» плазмы. Возможность изменения способа наблюдения плазмы (радиальный и аксиальный) и рассматриваемой зоны излучения по высоте факела при радиальном обзоре позволяет изменять чувствительность измерений и степень матричных помех, обусловленных процессами в плазме.

Состав анализируемой пробы влияет на условия получения аэрозоля и его введения в плазму разряда, что требует соблюдения идентичности с градуировочными растворами, особенно по кислотному составу пробы. Матричные ионизационные помехи проявляются обычно только при концентрации влияющего элемента выше 0,1-1,0 мг/мл, что требует обязательной проверки наличия таких помех при разработке методики анализа и выборе способа градуирования.

Наибольшие сложности при анализе объектов черной металлургии вызывают спектральные помехи. Это обуславливает необходимость использования приборов высокого спектрального разрешения, тщательного выбора аналитических линий, применения достаточно хорошо отработанных приемов учета уровня непрерывного фона и наложения спектральных линий сопутствующих элементов и компонент молекулярных полос.

Градуирование преимущественно выполняется с использованием модельных растворов, учитывающих, при необходимости, влияющий матричный состав проб. Проверку градуирования обычно выполняют с использованием стандартных образцов состава. Для устранения случайных помех и дрейфов применяют внутреннюю и внешнюю стандартизацию измерений. При правильно отработанных приемах подготовки проб, градуирования и измерений достигаемые метрологические показатели методик анализа удовлетворяют современным техническим требованиям, что позволяет с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой анализировать большое разнообразие материалов и продуктов черной металлургии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пантелеева Е.Ю. Использование плазмы с индуктивной связью для анализа минерального сырья и металлургических шлаков / Е.Ю.Пантелеева, Н.И.Гулько, В.М.Лурье // Заводская лаборатория. 1981. Т.47, № 11. С.33-36.
2. Пантелеева Е.Ю. Анализ минерального сырья на

- квантометре "Поливак Е-1000" с индуктивно-связанной плазмой / Е.Ю.Пантелеева, Г.В.Остроумов, Л.А.По-номарев // Заводская лаборатория. 1984. Т.50, № 6. С. 27-30.
3. Тихомирова Э.И. Анализ горных пород методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / Э.И. Тихомирова, Н.И. Гулько, Э.М. Седых // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46, № 3. С. 578-584.
4. Liberatore P.A. Determination of majors in geological samples by ICP-AES // ICP-AES INST, ICP-12. Mulgrave: Varian Australia Pty Ltd., 1993, 4 p.
5. Замараев В.П. Индуктивно-связанная плазма в аналитическом контроле материалов черной металлургии / В.П.Замараев, О.Д.Вернидуб, Н.И.Гулько // Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе / Под ред. Х.И.Зильберштейна. Л.: Наука. 1987. С.158-172.
6. McGeorge S. The analysis of major and minor elements in iron ore and steels using inductively coupled plasma atomic spectrometry / S.McGeorge, P.Cop, H.Moak // Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Abstr. New York, 1990. New York, 1990. P.165.
7. Endo Yoshihide. Применение высокочастотной индукционно-связанной плазмы и эмиссионной спектроскопии для анализа железных руд (яп.) / Endo Yoshihide, Sakao Noritaka // J. Iron and Steel Inst. Jap. 1980. V.66, № 9. P.1395-1400. Цит. по РЖ металлургия, 1980, 11K1.
8. Lopez D.T. Microwave digestion procedures for one-step aluminum dissolution in all types of steels and iron ores / D.T. Lopez, G. Coedo, R. Falciani // ICP Inf. Newslett. 1993. V.18, № 11. P. 693-694.
9. Grazia del Monte Tamba M. One-step microwave digestion procedures for determination of aluminum in steels and iron ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / M. Grazia del Monte Tamba, R.Falciani, D.T.Lopez, G.A.Coedo // Analyst. 1994. V.119, № 9. P. 2081-2085.
10. Likhareva N. Determination of phosphorus in manganese samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / N.Likhareva, I.Markova, N.Grigo-rova et al. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1989. V. 335, №5. P.495-496.
11. Steffan I. Analysis of ferromanganese nodules by ICP-OES / I.Steffan, G.Vujcic, M.Hartmann // Vestn. Sloven. kem. drus. 1986. V.33. P.133-134.
12. Chen Joeng-Shein. Contribution to the trace analysis of high-purity iron by atomic spectrometry (Flame - AAS, Furnace - AAS, ICP-OES) / Chen Joeng-Shein, H.Berndt, G.A.Tolg // Fresenius J. Anal. Chem. 1992. V. 344, № 12. P. 526-534.
13. Atsuya I. Determination of chromium in iron and steels by U. H. F. plasma-torch spectrometry // Anal. Chim. Acta. 1975. V.74, № 1. P.1-9.
14. Gong J. Determination of micro amount of silicon in steel by inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry (кит.) / J.Gong, W.L.Zang, D.R.Qiu et al. // Fenxi Huaxue. 2000. V.28, №8. P.971-973. Цит. по Analytical Abstracts, 2000, V.63, N.2, 2E11.
15. Multiwave 3000 microwave sample preparation system. Determination of boron in steel samples // Perkin Elmer instruments, 2001. 1 p.
16. McLeod C. W. Analyt enrichment and matrix removal in flow injection analysis - inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: determination of phosphorus in steels / C.W.McLeod, I.G.Cook, P.J.Wors-fold et al. // Spectrochimica Acta. Part B. 1985. V.40, №1-2. P.57-62.
17. Butler C.C. Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry: application to the determination of alloying and impurity elements in low and high alloy steels / C.C.Butler, R.N.Kniseley, V.A. Fassel // Anal. Chem. 1975. V. 47, № 6. P. 825-829.
18. Стефанова Л. Многоэлементен анализ на бързо-резни стомани через индуктивно свързана плазма - атомно-емисионна спектроскопия / Л.Стефанова, В.Сто-янова, Н.Григорова и др. // Anal. Lab. 1992. V.1, №1. P. 44-46.
19. Демидова А.Л. Определение фосфора в стали спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой / А.Л.Демидова, Р.Г.Волкова-Данилова, Н.Е.Кузьменко // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2, Химия. 1993. Т. 34, № 1. С. 83-86.
20. Островский О.И. Определения фосфора в чугу-не и стали / О.И.Островский, Р.Г.Волкова-Данилова, А.Л.Демидова // Заводская лаборатория. 1994. Т. 60, № 1. С.10-13.
21. Blumenfeld M. Analyse de surface de fils d'acier par spectrometrie de plasma inductif (ICP) / M. Blumenfeld, I. Lampert // Met. et etud. sci. Rev. met. 1992. V. 89, № 9. P. 577.
22. Koch Karl-Heinz. Die ICP-spektrometrische bestim-mung von spurenelementen in stahlen // Radex Rdsch. 1982. № 1-2. P. 780-788.
23. Straub W. A. Ferrous analysis // Anal. Chem. 1 989. V. 61, № 12. P.14-33.
24. Замараев В.П. Определение состава низко- и среднелегированной стали и титанциркониевых спла-вов эмиссионным квантометрическим методом с ис-пользованием плазмы с индуктивной связью в каче-стве источника возбуждения спектра / В.П.Замараев, Н.И.Гулько, Л.И.Харламова и др. // Автоматизирован-ные методы испытаний металлов. М., 1982. С.31-38.
25. Пейхвассер Н.Н. Атомно-эмиссионное определе-ние мышьяка в стали с индукционной плазмой в ка-честве источника возбуждения спектра / Н.Н.Пейх-

- вассер, И.М. Долганюк // Метрол. контроль в хим.-анал. лаб. М., 1989. С. 46-49.
26. Gomez C.A. Comparative study of boron in steels determination by ICP-AES, using spark ablation and pneumatic nebulization after microwave digestion and sampling systems / C.A. Gomez, L.M. Dorado, C.I. Gutierrez, et al. // ICP Inf. Newslett. 1993. V. 18, № 11. P. 692-693.
 27. Coedo G.A. Aplicacion de la espectrometria de emision con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) a la determinacion de elementos aleantes en aceros / G.A. Coedo, D.M.T. Lopez // Rev. Met. CENIM. 1980. V. 16, № 3. P. 159-175.
 28. Долганюк И.М. Применение спектрального метода с индукционной плазмой для определения примесей цветных металлов в стали / И.М. Долганюк, Н.Н. Пейхвассер, Е.Т. Михайлова и др. // Заводская лаборатория. 1988. Т. 54, № 7. С. 110-112.
 29. Танака Исаму. Спектральный анализ стали с помощью высокочастотной плазмы (яп.) / Танака Исаму, Куросава Фумио, Сато Кудана, Оцуки Такаси // J. Iron and Steel Inst. Jap. 1979. V. 65, № 4. P. 362. Цит. по РЖ металлургия, 1979, 12К35
 30. Pyrlík H. Analysis of low-alloy steels with spectroflame-ICP / H. Pyrlík, K.A. Slickers // Application report 53. SPECTRO Analytical Instruments GMBH. 7 p.
 31. Richter U. Krendel-Rothensee K. Determination of trace elements in high-alloy steel / U. Richter, P. Heitland // Spectro report. Application Note ICP-2. Spectroflame ICP. Kleve: SPECTRO Analytical Instruments GMBH. 2 p.
 32. Pure iron // Spectro report. Application Sheet 84. Spectroflame-ICP. Kleve: SPECTRO Analytical Instruments GMBH. 1 p.
 33. Nham T.T. Analysis of metals in high alloy steel by ICP-AES // ICP-AES instruments at work, ICP-6. Mulgrave: Varian Australia Pty Ltd., 1991. 3 p.
 34. Nham T.T. Determination of P and B in high alloy steel by ICP-AES // ICP-AES instruments at work, ICP-7. Mulgrave: Varian Australia Pty Ltd., 1992. 5 p.
 35. Alexi H. An optimization study for the analysis of high alloyed steels using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / H. Alexi, J. Broekaert // ICP Inf. Newslett. 1993. V. 18, № 11. P. 693.
 36. Conti R.A. Determination of metallic trace impurities in special steels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) / R.A. Conti, L.R. Bizaio // ICP Inf. Newslett. 1992. V. 17, № 12. P. 790-791.
 37. Rett V. Indukcne vazane plazma - opticka emisni spektrometrie: pouziti pro analysu oceli a slitin "NIMONIC" / V. Rett, I. Hlavacek // Hutn. listy. 1979. V. 34, № 6. P. 428-431.
 38. Fischer P.T. Analysis of rare earth-containing metallurgical samples by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry / P.T. Fischer, A.J. Ellgren // Spectrochimica Acta. Part B. 1983. V. 38, № 1-2. P. 309-316.
 39. Klantschi S. Analysis of Fe- and Cu-base metals by ICP atomic emission spectrometry // ICP Inf. Newslett. 1991. V. 16, № 2. P. 733-734.
 40. Wustkamp D. Highly accurate analysis of soft alloy by automated samples digestion and simultaneous ICP-OES / D. Wustkamp, R. Kucharkowski, J.A.C. Broekaert // Fresenius J. Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 281-283.
 41. Uria J.E.S. Determination of niobium and tantalum in some ores and special alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / J.E.S. Uria, C.G. Ortiz, A.M. Garsia, A. Sanz-Medel // Microchimica Acta. 1987. V. 11, № 4-6. P. 195-202.
 42. Ferro-Molybdenum // Spectro report. Application Sheet 92. Spectroflame modula. Kleve: SPECTRO Analytical Instruments GMBH. 1 p.
 43. Tobias M.L. Optimized wavelengths for analysis of neodymium-iron alloys by ICP / M.L. Tobias, Kobayashi Shinichiro // ICP Inf. Newslett. 1992. V. 17, № 17. P. 792.
 44. Potgieter I.M. Analysis of ferromanganese and ferromanganese slag by means of inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) // Appl. Spectroscopy. 2001. V. 55, № 12. P. 1682-1685.
 45. Yates D. Determination of major and minor constituents in iron/neodymium alloys using ICP / D. Yates, M. Uchigama // ICP Inf. Newslett. 1993. V. 18, № 11. P. 694.
 46. Kucharkowski R. Determination of boron in amorphous and nanostructured soft magnetic alloys, ribbons and layered materials by ICP atomic emission spectrometry / R. Kucharkowski, E. Muller, D. Wustkamp // Fresenius J. Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 256-260.
 47. Al-Ammar A.S. Dissolution of Al-Fe materials and analysis by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry / A.S. Al-Ammar, R.M. Barnes // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 362. P. 473-476.
 48. Hlavackova I. Analýza ferrosfosoru atomovou emisní spektrometrií s indukčně vazaným plazmatem (ICP-AES) / I. Hlavackova, I. Hlavacek // Chem. Listy. 1993. V. 87, № 8. P. 583-588.
 49. Hlavacek I. Multi-element analysis of some high silicon content ferroalloys by ICP-AES / I. Hlavacek, I. Hlavackova // ICP Inf. Newslett. 1993. V. 19, № 5. P. 311.
 50. Giehring S. Analysis of nickel / S. Giehring, P. Heitland // Spectro report. Application Note ICP-12. SpectrocirosCCD. Kleve: SPECTRO Analytical Instruments GMBH. 2 p.
 51. Смирнова И.М. Использование спектрометра с индуктивно-связанной плазмой для количественного анализа материалов в реакторном материаловедении / И.М. Смирнова, И.Н. Кучкина // Стендовый доклад на XV Уральской конференции по спектроскопии, г. Заречный, 18-21 сентября 2001.
 52. Ni-base // Spectro report. Application Sheet 85. Spectroflame-ICP. Kleve: SPECTRO Analytical Instruments GMBH. 1 p.

53. Verstraeten D. The determination of Pb in NiNb alloy by ICP-OES with MFS // ICP Optical emission. Application Note. Norwalk: PerkinElmer Instruments, 2000. 2 p.
54. Cr-base // Spectro report. Application Sheet 83. Spectroflame-ICP. Kleve: SPECTRO Analytical Instruments GMBH. 1 p.
55. Iwasaki Kiyoshi. Rapid determination of the alloying elements in titanium alloys by inductively-coupled plasma emission spectrometry / Iwasaki Kiyoshi, Uchida Hiroshi, Tanaka Katsu // *Anal. Chim. Acta.* 1982. V.135, № 2. P.369-372.
56. De Win A.P.M. Alternative approach for the direct determination of silicon and other trace elements in tungsten metal with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. V.13. P.315.
57. Bauer G. Extraction inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) determination of traces of phosphorus in tungsten / G.Bauer, W.Wegscheider, K.Muller et al. // *Microchim. Acta.* 1989. V.3, № 3-6. P.399-412.
58. Zun Ung Bae. Line selection and interference correction for the analysis of tungsten alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Zun Ung Bae, Sang Hak Lee, Sung Ho Lee // *Talanta.* 1997. V. 44, № 1. P. 47-51.
59. Hlavackova I. Mikrovlnne rozpousteni kovovych materialu // *Chem. Listy.* 1993. V. 87, № 3. P. 210-214.
60. Kurosawa F. Simultaneous determination of metallic elements in precipitates and inclusions extracted from steel by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry / F. Kurosawa, I. Tanaka, K. Sato, T. Otsuki // *Spectrochim. Acta. B.* 1981. V. 36, № 7. P. 727-723.
61. Kozak E. Анализ шлаков производства феррохрома методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой и рентгенофлуоресцентной спектроскопии / E. Kozak, V. Hudnik, M. Slekovec-Golob // *Vestn. Sloven. Kem. Drus.* 1987. V. 34, № 3. P. 351-360. Цит. по РЖ химия, 1988, 10Г182.
62. Jones P.T. Optimization of an accurate and precise analysis procedure for metallurgical VOD slags with ICP-OES / P.T.Jones, P.Hermans, B.Blanpain et al. // *Atomic Spectroscopy.* 2000. V. 21, № 3. P. 86-92.
63. Романова Н.Б. Применение атомно-эмиссионного метода анализа для определения германия в материалах металлургического производства / Н.Б.Романова, К.Ю.Шуняев // Стеновый доклад на XV Уральской конференции по спектроскопии, г. Заречный, 18-21 сентября 2001.
64. Noritaka S. Определение микроколичеств бора в сталях методом эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмой (яп.) / S.Noritaka et al. // *J. Iron and Steel Inst. Jap.* 1982. V.68, №4. P.311. Цит по РЖ металлургия, 1982, 10К36.
65. Hydride generation // Spectro report. Application Sheet 87. Spectroflame-ICP. Kleve: SPECTRO Analytical Instruments GMBH. 1 p.
66. Пупышев А.А. Влияние кислот и плавней в спектроскопии индуктивно-связанной плазмы / А.А. Пупышев, В.А. Маслов, Е.В. Смолина // Уральский государственный технический университет. Деп в ВНИИ-ТИ 30.03.93, №774-В93. 25 с
67. Nakahara T. Determination of phosphorus in steels and copper metals by vacuum ultraviolet atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma // *Spectrochimica Acta. Part B.* 1985. V. 40, № 1-2. P.293-300.
68. Ferriera S.L.C. Molybdenum determination in iron matrices by ICP-AES after separation and preconcentration using polyurethane foam / S.L.C.Ferriera, H.C. dos Santos, D.S. de Jesus // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. V. 369. P.187-190.
69. Mandiwana K.L. Physical interferences by mineral acids in ICP-OES // *J. Anal. At. Spectrom.* 2000. V.15. P. 1405-1407.
70. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 428 с.
71. Харламов И.П. Атомно-абсорбционный анализ в черной металлургии / И.П. Харламов, Г.В. Еремина. М.: Металлургия, 1982. 166 с.
72. Столярова И.А., Атомно-абсорбционная спектроскопия при анализе минерального сырья / И.А. Столярова, М.П. Филатова. Л.: Недра, 1981. 151 с.
73. Канаев Н.А. Атомно-абсорбционные и пламенно-фотометрические анализы сплавов / Н.А.Канаев, Н.В.Трофимов. М.: Металлургия, 1983. 160 с.
74. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука, 1987. 318 с.
75. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. Аналитическая химия. Т.2. М.: ВНИИТИ, 1990. 253 с.
76. Томпсон М., Руководство по спектроскопическому анализу с индуктивно-связанной плазмой: Пер. с англ. / М. Томпсон, Д. Н. Уолш. М.: Недра, 1988. 288 с.
77. Baena J. Determination of boron in steels by means of ICP spectrometry in organic medium / J.Baena, M.Guio, E.Hidalgo // *ICP Inf. Newslett.* 1993. V.18, № 11. P. 694.
78. Siriaks A. Elimination of iron and aluminum as spectral interferences in sample matrices by chelation sample pretreatment inductively argon plasma emission spectrometry / A.Siriaks, J.Riviello, M.Harold et. al. // *ICP Inf. Newslett.* 1991. V. 17, № 1. P. 25.
79. Yamada K. Simultaneous determination of sub mg/g levels of impurities in high purity iron by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry after circulation of eluant through anion exchange resin minicolumn / K.Yamada, O.Kugirai, R.Hasegawa // *Anal. Sci.* 1993. V. 9, №3. P. 385-390.

80. Yamada Kei. On-line enrichment and determination of trace sulfur in high-purity iron by flow injection and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Yamada Kei, C.W.McLeod, Kujirai Osamu, Ohochi Haruno // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1992. V. 7, № 4. P.661-665.
81. Danzaki Y. Use of cupferron as a precipitant for the determination of impurities in high-purity iron by ICP-AES // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V.356. P.143-145.
82. Маслов В.А. Определение тантала в сталях и никелевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // XV Уральская конференция по спектроскопии: Тез. докладов. Заречный, 2001. P. 25-26.
83. Kujirai O. Application of cobalt ammine complexes for the simultaneous determination of traces of As, Fe, Ti, V and Zr in high-purity cobalt metal by lanthanum hydroxide coprecipitation and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry / O. Kujirai, K. Yamada // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 354. P. 428-431.
84. Hamner R.M. Determination of boron in silicon-bearing alloys, steel, and other alloys by pyrohydrolysis and inductively coupled argon-plasma spectroscopy / R.M.Hamner, L.De'Aeth // *Talanta.* 1980. V.27, №6. P.535-536.
85. Кузьмин Н.М. Применение концентрирования микроэлементов в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Н.М.Кузьмин, В.З.Красильщик // *Журнал аналитической химии.* 1988. Т. 43, № 8. С. 1349-1370.
86. Куоко F. Определение следовых количеств фосфора и бора в сталях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой и упрощение классического способа градуировки при использовании микроинжекционной техники (яп.) / F.Куоко, O.Teruo, M.Yasuharu et al. // *Bunseki Kagaku.* 1986. V.35, № 8. P.651-656. Цит. по РЖ химия, 1987, 3Г88.
87. Gervasio A.P.G.G. On-line electrolytic dissolution of alloys in flow injection analysis. Determination of iron, tungsten, molybdenum, vanadium and chromium in tool steels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / A.P.G.G. Gervasio, G.C.Luca, A.A.Menegario et al. // *Anal. Chim. Acta.* 2000. V.405. P.213-219.
88. Schron W. Direct solid sample analysis of sediments, soils, rocks and advanced ceramics by ETV-ICP-AES and GF-AAS / W. Schron, A. Liebmann, G. Nimmerfall // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. V.366. P.79-88.
89. Slickers K. Automatic Emission Spectroscopy. Giesse: Bruhlsche Universitätsdruckerai, 1989. 540 p.
90. Watson A.E. Direct analysis of metallurgical products by ICP-AES using the slurry-injection technique // *S. Afr. J. Chem.* 1986. V. 39, № 3. P.147-150.
91. Fendy F. Application of solid sampling to the study of low alloys steel by ICP-AES / F.Fendy, F.Mingjun // *ICP Inf. Newslett.* 1992. V. 18, № 6. P. 350-351.
92. Loibl K. ICP-spektrometrische bestimmung von silicium, calcium, magnesium, aluminium und titan / K.Loibl, A.Janssen, K.Ohls // *LaborPraxis.* 1991. V.15, №5. P.371-379.
93. Ohls K.D. Sample introduction into ICP-OES for metallic samples // *Microchim. Acta.* 1989. V.3, №3-6. P.337-346.
94. Петров А.А. Корреляционный спектральный анализ веществ. Анализ конденсированной фазы / А.А.Петров, Е.А. Пушкарева. СПб.: Химия, 1993. 344 с.
95. Spark ablation accessory Spark-10. CETAC, 2000. 4 p.
96. Marcs J.Y. Application of a solid sampling device to the analysis of high temperature alloys by ICP-AES / J.Y.Marcs, D.E.Fornwalt, R.E. Yungk // *Spectrochimica Acta. Part B.* 1983. V. 38, № 1-2. P. 107-113.
97. De Laffolie M. The direct analysis of large and small metallic samples without dissolution on the Spectroflame-ICP with LISA (Little Samples Analyzer) / M. de Laffolie, K. Slickers // *Spectro report. Application report 57/3. SPECTRO Analytical Instruments GMBH.* 11 p.
98. Engel U. Direct solid atomic emission spectrometric analysis of metal samples by an argon microwave plasma torch coupled to spark ablation / U.Engel, A.Kehden, E.Voges, et al. // *Spectrochimica Acta. Part B.* 1999. V.54. P.1279-1289.
99. Lemarchand A. Analysis of ferrous alloys by spark ablation coupled to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / A. Lemarchand, G. Labarraque, P. Masson et al. // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1987. V.2, № 5. P. 481-484.
100. Lemarchand A. The analysis of ferrous alloys by spark ablation coupled to ICP atomic emission spectrometry / A.Lemarchand, G.Labarraque, P.Masson et al. // *Application. Jobin Yvon Division d'Instruments S. A.* 16 p.
101. Peters S.E.O. The analysis of super alloys by inductively coupled plasma (ICP) with a conductive solids nebulizer (CSN) / S.E.O. Peters, M.E. Jowett, W. Bradford // *ICP Inf. Newslett.* 1991. V.17, № 1. P. 5-6.
102. Coedo G., Analytical system for ferrovanadium using ICP-spark ablation technique / G. Coedo, M.T.D. Lopez, G.A. Cobo // *ICP Inf. Newslett.* 1991. V.17, № 5. P.300.
103. Wustkamp D. Improved accuracy for the analysis of soft magnetic alloys by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry by using advanced standardization porcedures / D.Wustkamp, R.Kucharkowski, J.A.S.Broekaert // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V.354. P. 879-882.
104. Gagean M. Comparison of ultraviolet laser ablation and sparc ablation of metals and alloys for analysis by axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / M.Gagean, J.M.Mernet // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. V.12. P.189-193.
105. Kehden A. Direct solids atomic emission spectrometric analysis of metal samples by «laser-induced argon

- spark ablation» coupled to ICP-OES / A.Kehden, J.Flock, W. Vogel et al. // *Applied Spectroscopy*. 2001. V.55, №10. P.1291-1296.
106. Mochizuki T. Прямой анализ проб стали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой с лазерным распылением (яп.) / T.Mochizuki, A.Sakashita, H.Iwata // *Bunseki Kagaku*. 1988. V. 37, №10. P.T109-T114. Цит. по РЖ химия, 1989, 7Г219.
107. Kanický V. Calibration graphs for steels by IR laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / V.Kanický, V.Otruba, K.Novotný et al. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. V. 370. P.387-392.
108. Akiyoshi T. Прямой анализ расплавленных сталей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой с использованием хлорирования проб (яп.) / T.Akiyoshi, T.Takahashi, T.Kondo // *Bunseki Kagaku*. 1989. V. 38, № 10. P. 486-490. Цит. по РЖ химия, 1990, 8Г169.
109. Sigimoto K. On-line analysis of molten steel by chlorination and transpiration technique / K.Sigimoto, T.Akiyoshi // *Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Abstr. New York*, 1990. New York, 1990. P.120-121.
110. Campbell A. D. A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectrometry // *Pure and Appl. Chem.* 1992. V. 64, № 2. P. 227-244.
111. Chanvaivit S. Matrix independent determination of hydride-forming elements in steels by hydride generation - inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / S. Chanvaivit, I. D. Brindle // *J. Anal. At. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 1015-1018.
112. Toda Eiji. Определение следовых количеств серы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием техники ввода газовой фазы (яп.) / Toda Eiji, Kubota Yoshikane, Ichikane Goroh // *Bunseki kagaku*. 1992. V.41, N. 9. P.453-458.
113. Ohls K. Bestimmung von hydridbildenden elementen aus komplexer probenmatrix mit AAS und ICP-AES // *Lab. Pract.* 1988. V.12, Spec. S.164-168.
114. Qiu De-ren. Recent advances in fundamental studies of hydride generation // *Trends in anal. chemistry*. 1995. V.14, № 2. P.76-82.
115. Howard A. G. (Boro)Hydride techniques in trace element speciation // *J. of Anal. Atom. Spectrometry*. 1997. V.12. P. 267-272.
116. Dedina J. Hydride generation atomic absorption spectrometry / by ed. J. Dedina, D.L.Tsalev. Chichester (UK): Wiley. 1995. 526 p.
117. Йосихидэ Т. Оценка метода эмиссионной спектрофотометрии в индукционной плазме при анализе черных металлов (яп.) / Т. Йосихидэ, С. Норитана // *Anal. and Res.* 1979. V. 17, № 3. P. 105-119. Цит. по РЖ химия, 1979, 18Г146.
118. Зильберштейн Х.И. Применение высокочастотного индуктивно-связанного плазменного разряда для эмиссионного спектрального анализа различных материалов в водных растворах / Х.И.Зильберштейн, М.А.Карташева, Г.Н.Мошкович и др. // *Журнал аналитической химии*. 1982. Т. 37, № 5. С. 794-806.
119. Мискарьянц В.Г. Некоторые приемы устранения влияния состава растворов при спектральном анализе с применением индукционно-связанной плазмы / В.Г. Мискарьянц, Е.Г. Намврина, В.В. Недлер // *Заводская лаборатория*. 1988. Т. 54, № 2. С. 31-34.
120. Knauthe B. Nonmetals in the argon-inductively coupled plasma-optical emission spectrometry: I. Phosphorus, sulfur and carbon / B.Knauthe, M.Otto // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. V. 371. P. 1052-1056.
121. Пупышев А. А. Разработка модели термохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Часть I: Матричные неспектральные помехи / А.А.Пупышев, Д.А. Данилова // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5, № 2. С. 112-136.
122. Судзуки Мицуюсу. Спектрометрическое определение молибдена в сталях с использованием высокочастотной плазменной горелки (яп.) // *Japan Analyst.* 1969. V.18, № 2. P.176-179. Цит. по РЖ химия, 1969, 15Г115.
123. Долганюк И.М. Анализ стали на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой / И.М. Долганюк, А.М.Добринская, И.Я. Фавинский // *Заводская лаборатория*. 1990. Т. 56, № 3. С. 96-100.
124. Nauann B. Systematische untersuchungen zur auswirkung von matrixeffekten auf bec- und dl-werte mit einem ultraschall- (USN) und Meinhardzerstauber (MN) gekoppelt mit dem 3410 + sequenzspektrometer / B. Nauann, L. Banlaky // *ICP Inf. Newslett.* 1991. V. 17, № 4. P. 225-234.
125. Diemiaszonek R. Etude et adaptation d'une source de plasma induit par haute frequence a l'analyse de quelques elements dans de aciers / R.Diemiaszonek, J.-L.Mouton, C.Trassy // *Analisis.* 1979. V. 7, № 2. P.96-103.
126. Todoli J.L. Elemental matrix effects in ICP-AES / J.L.Todoli, L.Gras, V.Hernandis, J. Mora // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2002. V.17. P.142-169.
127. Йосихидэ Э. Оценка метода эмиссионного спектрального анализа черных металлов с применением индукционной плазмы (яп.) / Э. Йосихидэ, С. Норитана // *Anal. and Res.* 1979. V.17, №5. P. 213-227. Цит. по РЖ химия, 1979, 24Г90.
128. Zheng J. A study of matrix continuum background in ICP-AES. 1.Characterization of the matrix continuum background / J. Zheng, Z. Zhang, H. Qian, W. Li // *ICP Inf. Newslett.* 1989. V. 15, № 5. P. 279.
129. Schulz O. Application of prominent spectral lines in

- the 125-180 nm range for inductively coupled plasma optical emission spectrometry / O.Schulz, P.Heitland // Fresenius J. Anal. Chem. 2001. V. 371. P. 1070-1075.
130. Tyler G. Dinamic off peak background correction (ABC) for low level analysis in geological samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) / G. Tyler, F. Finotello, P. Wilson et al. // ICP Inf. Newslett. 1991. V. 17, № 1. P. 27.
131. Veen E.H. van. Application of mathematical procedures to background correction and multivariate analysis in inductively coupled plasma – optical emission spectrometry / E.H. van Veen, M.T.C. de Loos-Vollebregt // Spectrochim. acta. Part B. 1998. V. 53. P.639-669.
132. Jinrui X. Spectral interferences in the determination of phosphorus in steel by inductively coupled plasma emission spectrometry with an echelle monochromator / X. Jinrui, K. Hiroshi, M. Atsushi // Appl. Spectrosc. 1983. V. 37, № 2. P. 123-127.
133. Winge R.K. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy: an atlas of spectral information / R.K.Winge, V.A.Fassel, V.J.Peterson, M.A.Floyd. Amsterdam: Elsevier, 1985. 584 p.
134. Huang B. An atlas of high resolution spectra of rare earth elements for ICP-AES / B.Huang, X.Wang, P.Yang et al. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000. 250 p.
135. Payling R. Optical emission lines of the elements / R. Payling, P.L. Larkins. Chichester: John Wiley and Sons, 2000. 688 p. and companion CD-ROM.
136. Qui D. High resolution ICP spectra of iron and OH / D.Qui, W.Zhong, W.Cheng et al. // ICP Inf. Newslett. 1993. V. 19, № 7. P. 447.
137. Зайдель А.Н. Таблицы спектральных линий / А.Н. Зайдель, В.К.Прокофьев, С. М.Райский и др. М: Наука, 1969. 784 с.
138. Harrison G.R. Wavelength tables with intensities in arc, spark, or discharge tube of more than 100000 spectrum lines. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1946. 429 p.
139. Uchiyama M. The analysis of Fe/Nd alloys / M. Uchiyama, D. Yates // ICP Optical emission. Application Note. Norwalk: PerkinElmer Instruments, 1999. 4 p.
140. Degner R. Einfache bestimmung spektraler storeinflusse bei der ICP-sequenzanalyse am beispiel der matrixelemente Fe, Cr, Cu // Fresenius Z. Anal. Chem. 1982. V. 311, № 2. P. 94-97.
141. Botto R.I. A dual spectrometer system for reducing spectral interferences in multielement ICPEs // Spectrochim. acta. Part B. 1983. V.38, № 1/2. P.129-149.
142. Boss C.B. Concept, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry / C.B. Boss, K.J. Fredeen. Perkin Elmer, 1997.
143. Lu H. Spectral interference to sulphur from 12 elements in ICP-AES / H. Lu, X. Liu, J. Wang // ICP Inf. Newslett. 1991. V. 16, № 9. P. 514-515.
144. Hilligoss D. Analysis of complex alloys containing Ni, Cr, Cu and Al / D. Hilligoss, P. Krampitz, D. A. Yates // ICP Optical emission, OAS-63. Norwalk: PerkinElmer Instruments, 1999. 4 p.
145. Heitland P. Vacuum ultraviolet (VUV) wavelength coverage for ICP-OES // International Environmental Technology. 2002. V.12, № 1. P.14.
146. Nolte J. Minimizing spectral interferences with an array ICP emission spectrometer using different strategies for signal evaluation // Atomic Spectroscopy. 1999. V.20, N.5. P. 103-107.
147. Grosser Z. Inter-Element Correction (IEC) on the Optima 3000 XL / Z.Grosser, M.Paustian, J.Milburn // Applications Brief. Perkin-Elmer, 1995. 3 p.
148. Multicomponent spectral fitting. ICP optical emission. Technical note. Perkin-Elmer, 1999. 3 p.
149. Hiroshi O. Simultaneous determination of trace amounts of multielements in metallic materials // Bunseki Kagaku. 2000. V. 43, № 3. P. 210.
150. Ward A.F. Simultaneous multi-elemental major, minor and trace analysis in metals and alloys using the ICAP // 29 th Pittsburgh Conf. State Art Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Abstr. Cleveland, Ohio, 1978. Monroeville, 1978. P. 390.
151. Kucharkowski R. Contributions to accuracy improvement of simultaneous ICP atomic emission spectrometry using multi-line measurements of analyte and internal standard elements. Applications for the analysis of permalloy / R.Kucharkowski, D.Jankova, E.Herrmann et al. // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 361. P. 532-539.
152. Endo Y. Выбор элемента внутреннего стандарта при анализе сталей методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивной плазмой / Y.Endo, N.Sakao // Bunseki Kagaku. 1981. V. 30, № 7. P. 33-38. Цит. по РЖ химия, 1982, 1Г157.
153. Grosser Z. Internal standartization for the Optima 3000 XI ICP-OES / Z. Grosser, M. Paustian, J. Milburn // Applications Brief. Perkin-Elmer, 1995. 2 p.
154. Pyrlik H. Analysis of brass coating on steel wire with spectroflame-ICP / H.Pyrlik, K.A.Slickers // Application report 52. SPECTRO Analytical Instruments GMBH. 5 p.
155. Isamu T. Оптический эмиссионный спектрохимический анализ проб стали с индукционной плазмой в качестве источника света (яп.) / T.Isamu, T.Sadao, O. Takashi et al. // Bunseki Kagaku. 1979. V. 28, № 6. P.371-376. Цит. по РЖ химия, 1979, 20Г113.
156. Rommers P. ICP-AES versus (LA)-ICP-MS: competition or a happy marriage? - a view supported by current data / P.Rommers, P.Boumans // Fresenius J.Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 763-770.
157. Ying H. Pattern recognition using element composition for analytical methodology decision making in atomic spectroscopy / H. Ying, J.W. Tromp, M. Antler,

- E.D.Salin // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V.16. P.1135-1141.
158. Somogy A. Comparison between X-ray fluorescence and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the analysis of sediment samples / A.Somogy, M.Braun, J.Posta // Spectrochim. acta. Part B. 1997. V.52, № 13/14. P. 2011-2017.
159. Ebihara K. A comparison of some characteristics for induction argon plasma and the direct current arc / Trans. Inst. Elec. Eng. Jap. 1974. V. A94, № 11. P. 485-491.
160. Tyler G. AA or ICP – which do you choose? ICP-AES instrument at work ICP-3. Varian, 1991. 6 p.
161. Delijska A. Determination of arsenic and selenium in ore dressing products by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and atomic absorption spectrometry / A.Delijska, T.Blazheva, E.Russeva et al. // Изв. хим. Българ. АН. 1989. V.22, № 2. P.288-294.

* * * * *

THE USE OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY FOR ANALYSIS OF MATERIALS AND FERROUS METALLURGY PRODUCTS

A.A.Pupyshev, D.A. Danilova

Literature survey about the use of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with for the analysis of raw materials, products and production wastes of ferrous metallurgy has been conducted. The procedures of decomposition of the tests and introduction of the samples into plasma, influence of the test compositions and operational parameters on the analysis results, elimination and the account of spectral obstacles, graduation and analytical characteristics of the method pertaining to the materials of ferrous metallurgy are examined.

Keywords: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; analysis of raw materials, products and production wastes of ferrous metallurgy; spectral obstacles, graduation, analytical characteristics.
